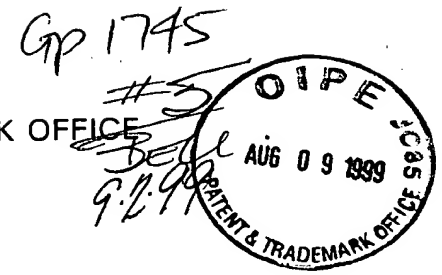


IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT



APPLICANT: KOJI MORIGUCHI ET AL

SERIAL NO: 09/ 292,834

GROUP ART UNIT: 1745

FILED: APRIL 16, 1999

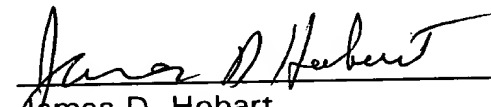
INVENTION: GRAPHITE POWDERS SUITED FOR NEGATIVE ELECTRODE
MATERIAL OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

S I R:

Please enter of record in the file of the above application, the attached certified copy of Japanese Patent Application No. P10 111001, filed April 21, 1998. Applicants claim priority of April 21, 1998, the earliest filing date of the attached Japanese application under the provisions of Rule 55 and 35 U.S.C. Section 119, and referred to in the Declaration of this application.

Respectfully submitted,


James D. Hobart
HILL & SIMPSON

A Professional Corporation
85th Floor Sears Tower
Chicago, Illinois 60606
Telephone: (312) 876-0200

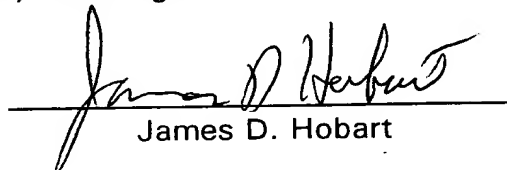
(Reg. No. 24,149)

RECEIVED
AUG 11 1999
T-1700 MAIL ROOM

ATTORNEY FOR APPLICANTS

CERTIFICATE OF MAILING

I hereby certify that this correspondence is being deposited in the United States Postal Service, First Class Mail in an envelope addressed to the Assistant Commissioner for Patents, Washington, D.C. 20231 on August 4, 1999.


James D. Hobart



日 本 国 特 許 庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

1998年 4月21日

出 願 番 号
Application Number:

平成10年特許願第111001号

出 願 人
Applicant (s):

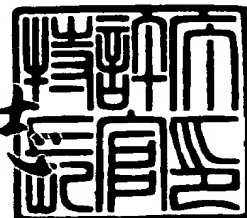
住友金属工業株式会社
ソニー株式会社

RECEIVED
AUG 11 1999
TC 1700 MAIL ROOM

1999年 4月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

伴佐山 建志



出証番号 出証特平11-3021396

【書類名】 特許願

【整理番号】 S1X4340P

【提出日】 平成10年 4月21日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 31/02
H01M 4/02

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極材料に適したグラファイト粉末

【請求項の数】 9

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中心区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 森口 晃治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中心区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 米村 光治

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中心区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 亀井 一人

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中心区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 阿部 賢

【発明者】

【住所又は居所】 大阪市中心区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 上仲 秀哉

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

【氏名】 梶▲宜▼ 教之

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エネルギー・テック郡山工場内

【氏名】 小丸 篤雄

【発明者】

【住所又は居所】 福島県郡山市日和田町高倉字下杉下1-1 株式会社ソニー・エネルギー・テック郡山工場内

【氏名】 永峰 政幸

【特許出願人】

【識別番号】 000002118

【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002185

【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

【識別番号】 100081352

【弁理士】

【氏名又は名称】 広瀬 章一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 000365

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9708159

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池の負極材料に適したグラファイト粉末

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ホウ素を0.01～5.0 重量%含有し、粉末表面でグラファイト c 面層の端部がループ状に閉じた閉塞構造を有し、グラファイト c 軸方向における該閉塞構造間の間隙面密度が 100個/ μm 以上、1500個/ μm 以下であることを特徴とするグラファイト粉末。

【請求項 2】 X線回折による格子定数精密法で求めた c 軸(002) 面格子間隔 (d002) が3.3650 Å以下である請求項 1 記載のグラファイト粉末。

【請求項 3】 比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下、結晶子径が 100～2000 Å、および/またはレーザー回折散乱法で求めた体積累積平均粒径が 5～35 μm である、請求項 1 または 2 に記載したグラファイト粉末。

【請求項 4】 ホウ素添加工程を含み、炭化の前および/または後に高速粉碎処理された炭素材を、1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化することを特徴とする請求項 1、2 または 3 に記載したグラファイト粉末の製造方法。

【請求項 5】 ホウ素添加工程を含み、炭化の前および/または後に粉碎処理された炭素材を、1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化した後、得られたグラファイト粉末の表面を削ることができる条件下で表面処理を行い、さらに不活性ガス中にて800℃以上の温度で熱処理することを特徴とする、請求項 1、2 または 3 に記載したグラファイト粉末の製造方法。

【請求項 6】 グラファイト粉末の表面を除去することができる条件下での熱処理が酸化熱処理である、請求項 5 に記載のグラファイト粉末の製造方法。

【請求項 7】 炭素材が、メソフェーズ小球体および/またはバルクメソフェーズの炭素化により得られたものである、請求項 4、5 または 6 に記載した方法。

【請求項 8】 請求項 1、2 または 3 に記載したグラファイト粉末を主成分とするリチウムイオン二次電池の負極材料。

【請求項 9】 請求項 8 に記載した負極材料から作製された負極を備えた、リチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はリチウムイオン二次電池の負極炭素材料として好適な、新規な構造を持ったグラファイト粉末に関する。より詳しくは、本発明は、放電容量が高く、充放電効率にも優れるリチウムイオン二次電池の負極を作製することができるグラファイト粉末とその製造方法、ならびにこのグラファイト粉末からなるリチウムイオン二次電池の負極材料とこの負極材料から作製された負極を備えたリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来技術】

リチウム二次電池は、負極活物質にリチウム、正極活物質に遷移金属の酸化物またはカルコゲン化物（例、硫化物、セレン化物）を使用し、電解液として非プロトン性有機溶媒に無機または有機リチウム塩を溶解させた溶液を用いた、非水系の二次電池の1種である。

【0003】

リチウムが非常に卑な電位を有する金属であるため、これを負極に用いた電池は大電圧を容易に取り出すことができる。そのため、リチウム二次電池は起電力とエネルギー密度が高い二次電池として近年注目が高まっており、分散型または可搬型電池として、電子機器、電気機器、電気自動車、電力貯蔵など幅広い分野での用途が期待されており、既に小型電池としては実用に供されている。

【0004】

初期のリチウム二次電池は、負極材料として箔状の金属リチウム単体を用いていた。この場合、リチウムの溶解（イオン化）と析出により充放電反応が進行する。しかし、充電時の $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Li}$ の反応において、金属リチウムが負極上に針状に析出する傾向があるため、充放電を繰り返すと負極表面に樹枝状のリチウムデンドライトが析出する。このリチウムデンドライトが成長すると、セパレータ（隔壁）を貫通して正極との間の短絡が起こることがあり、充放電の繰り返しサイクル寿命が非常に短いという致命的な欠点があった。

【0005】

この金属リチウムを負極材料とするリチウム二次電池の問題点を解決する手段として、リチウムイオンの格納・放出が可能な炭素材料（例、天然黒鉛、人造黒鉛、石油コークス、樹脂焼成体、炭素繊維、熱分解炭素、カーボンブラック等）を負極材料として用いることが提案された（例えば、特開昭57-208079号公報を参照）。この場合、負極材料は実質的に炭素材料だけでよく、炭素材料の粉末を通常は適当な樹脂バインダーと共に金属製集電体に付着させることにより負極となる電極を作製することができる。

【0006】

この炭素材料から負極を構成したリチウム二次電池の電極反応は完全には解明されていないが、次のように考えられている。充電時には負極の炭素材料に電子が送り込まれて炭素が負に帯電し、電解液中のリチウムイオンが負に帯電した負極の炭素材料に電気化学的インターカレーションにより格納される。逆に、放電時には、負極の炭素材料からリチウムイオンが脱離（デインターカレーション）して、電解液中に放出される。即ち、負極材料へのリチウムイオンの格納と放出により充放電が起こる。そのため、この種の電池は一般にリチウムイオン二次電池と呼ばれている。リチウムイオン二次電池では、電極反応中に金属リチウムの析出が起こらないため、デンドライトの析出による負極劣化の問題を回避することができる。現在実用化されているリチウム二次電池は主にこのタイプ（即ち、負極が炭素材料からなるリチウムイオン二次電池）である。

【0007】

金属リチウム単体を負極材料とするリチウム二次電池の理論容量は約3800 mAh/gと非常に高い。これに対し、炭素材料にリチウムイオンを格納した負極材料を持つリチウムイオン二次電池の理論容量は、最も結晶性の高い炭素材料であるグラファイトの層間にリチウムイオンが規則的に密に格納された層間化合物であるリチウム/グラファイト層間化合物(C_6Li)から負極を構成した場合で372 mAh/gであり、これが限界容量になると考えられる。

【0008】

しかし、実際には、負極の炭素材料中にリチウムイオンの侵入を疎外する表面

活性サイトや、リチウムイオン格納に対する死領域などが存在することから、リチウムイオン二次電池の負極用炭素材料として高結晶性のグラファイトを用いても、限界容量である372 mAh/g を達成することは極めて困難であった。

【0009】

なお、炭素材料にはハードカーボン（低結晶性のアモルファスカーボン）とソフトカーボン（高結晶性のグラファイト系カーボン）がある。上記の限界容量はソフトカーボンについてであり、ハードカーボンではこれがあてはまらず、重量当たりではさらに高い容量を示す材料もある。しかし、後述するようにハードカーボンは密度が低いため、体積当たりの容量は低くなる。

【0010】

また、高結晶性炭素材料であるグラファイトを負極材料に使用した場合には、表面の結晶末端部分の反応性が高いため、充電時に前述の電解液の分解に伴って不動態皮膜が付着する。この時に使用される電気量がロスとなるため、電池の指標の一つである充放電効率〔放電容量／充電容量×100(%)〕が低下する。充放電効率が低い材料は、電池設計時に負極材料の量をより多く見積もる必要があるもので、形状の規格が決まっている小型電池のような用途では非常に不利である。

【0011】

リチウムイオン二次電池の放電容量を上記の限界容量に少しでも近づけるため、負極の炭素材料の製造方法について各種の提案がこれまでになされている。

【0012】

例えば、この炭素材料として、ピッチ類の炭素化過程で生じるメソフェーズ小球体の炭化物を用いることが特開平4-115458号公報、同5-234584号公報、同5-307958号公報に提案されている。メソフェーズ小球体は、ピッチ類を約400～550℃で数時間熱処理した時に生成する光学異方性（液晶性）を示す球状粒子であり、熱処理を続けると小球体が成長・合体して全体が光学異方性を示すようになり、バルクメソフェーズになる。このバルクメソフェーズも炭素材料として使用できる。しかし、このような負極材料を用いたリチウムイオン二次電池の放電容量はまだかなり低い。

【0013】

特開平7-282812号公報には、黒鉛化した炭素繊維について、黒鉛層の積層配列の規則性を高めることにより、リチウムイオン二次電池の高容量化を図っている。この公報には、炭素繊維を粉碎すると、元の炭素繊維の黒鉛層の積層配列規則性とは異なる望ましくない構造欠陥が導入され、リチウムイオン二次電池の容量を高めるには、黒鉛層の積層配列の規則性を高めることが有利であると説明されている。しかし、このように黒鉛層の積層配列の規則性を高めても、リチウムイオン二次電池の放電容量は最高でも316 mAh/g であり、320 mAh/g を越えるような高容量の黒鉛系の炭素質負極材料を得ることはできない。

【0014】

特開平6-187972号公報には、芳香族成分と架橋剤とを酸触媒の存在下で反応させた樹脂を高温で焼成した炭素材料が開示されている。この炭素材料は、芳香族成分が結晶化した結晶領域と架橋剤が非晶質化した非晶質領域とが混在した構造を持ち、両者の熱膨張・収縮係数が異なるために、内部に構造欠陥を数多く持つようになる。そのため、層間におけるリチウムイオンの挿入 (C_6Li の形成) に加えて、この構造欠陥への金属リチウムの吸蔵も起こるため、高容量のリチウムイオン二次電池を構成することができると説明されている。しかし、原料として特殊な樹脂を使用するため、原料コストが高く、経済的に不利であり、ハードカーボンであるため、体積当たりの容量は低くなる。また、この材料では充放電効率は改善されない。

【0015】

特開平3-245548号公報には、ホウ素 0.1~2.0 重量%含有する、有機材料を炭素化した炭素質材料が開示されている。この材料も炭素質原料として、高価な有機樹脂材料、特にフェノール樹脂を使用するため、原料コストが高くなる。

【0016】

この炭素質材料は、重量当たりでは、グラファイトの限界容量372 mAh/g を超える380 mAh/g という高い放電容量を示すことが記載されている。しかし、この材料もハードカーボンであるため、真密度は1.55 g/cc 程度と低い。一方、グラファイトの真密度は約2.2 g/ccと高い。そのため、グラファイト系材料の放電容

量が例えば320 mAh/g と低くても、体積当たりの放電容量は $320\text{mAh/g} \times 2.2\text{g/cc} = 704\text{mAh/cc}$ であるのに対し、上記炭素質材料では $380\text{mAh/g} \times 1.55\text{g/cc} = 589\text{mAh/cc}$ と、かなり低い値になる。従って、ハードカーボン材料は電池の小型化が困難であるという問題を抱えており、電池の小型化には真密度の高いグラファイト系材料が有利である。

【0017】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、特殊な樹脂でなく、従来の炭素材と同様の炭素原料を用いて炭素化する場合であっても、高容量かつ小型のリチウムイオン二次電池の負極材料に適した、真密度の大きなグラファイト系炭素材とその製造方法を提供することを課題とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は先に、粉末表面で炭素ネットワーク層（グラファイト c 面層）がループ状閉塞構造を持ち、グラファイト c 軸方向における該ループ状閉塞構造間の空隙面の密度を制御をすることによって、充放電容量が320 mAh/g を超えるような高性能の負極材料とその製造方法を提案した（特願平 8-345780号）。しかし、この負極材料は、次に詳しく説明するように、黒鉛化のために従来と同様の2500℃以上の高温熱処理を必要とし、より高容量化を図るには3000℃を超えるような非常に高い熱処理温度を要するため、工業的な大量製造にはさらに改善が必要であった。

【0019】

図1に、石油ピッチから得られたバルクメソフェーズを粉碎し、炭化した後、温度を変化させて黒鉛化した場合の、放電容量と d 002 の関係 [図1(a)] および d 002 と黒鉛化温度の関係 [図1(b)] を示す。なお、d 002 はX線回折測定により求めたグラファイト材の c 軸面格子間距離（層間距離）である。

【0020】

黒鉛化温度の上昇とともに d 002 が減少し、d 002 の減少とともに放電容量が増大することがわかる。このような放電容量と d 002 の関係は、例えば、イイジ

マ等, Synth. Met., 73 (1995), 9 にも報告されており、 d_{002} をできる限り天然グラファイトのそれに（理想天然グラファイトの $d_{002} = 3.354 \text{ \AA}$ ）に近づけて高容量化を図ることは、グラファイト系負極材料では普通の技術である。

【0021】

しかし、 $d_{002} = 3.360 \text{ \AA}$ のグラファイト材料を得るには、図1(b) からわかるように3000℃程度の高温の黒鉛化熱処理を必要とするので、これより d_{002} の小さい（即ち、より高性能の）グラファイト系負極材料を得るには、黒鉛化熱処理の高温化という手段のみでは限界がある。

【0022】

ところで、黒鉛化の微視的な過程は、乱れた炭素ネットワーク（炭素6員環の縮合多環構造）から、層状グラファイト相への炭素原子の配置の秩序化の過程と考えることができる。

【0023】

図2に、Tersoff ポテンシャル [J. Tersoff, Phys. Rev. Lett., 19, 2879, (1988)] を用いた分子動力学法によって得られた炭素クラスターの乱れたネットワークの例を示す。図2の系は、グラファイトの構造エネルギーよりも原子1個当たり1.3 eV程度高いネットワークとなっている。図中、矢印は、グラファイト中の sp^2 (3 配位) 炭素とは異なる sp^3 (4 配位) 炭素原子を示している。乱れた炭素ネットワークでは、このような配位数の異なる炭素原子が存在することは、次のような考察により容易に推定できる。

【0024】

図3に、Tersoff ポテンシャルを用いて計算されたダイヤモンドとグラファイトの0 KにおけるGibbs 自由エネルギー（エンタルピー）と圧力の関係を示す。ダイヤモンドとグラファイトは、それぞれ sp^3 (4 配位) ネットワークと sp^2 (3 配位) ネットワークの代表的な例である。図3からわかるように、高圧では4配位の、低圧では3配位の炭素ネットワークが安定であり、圧力がゼロの場合には、両者はエネルギー的に同程度に安定である。

【0025】

炭素材料は工業的にも種々のものが作られ、構造もさまざまなものが見出され

ているが、これは炭素材料の構造では、同程度に安定な sp^3 (4配位)と sp^2 (3配位)の両ネットワークの様々な組み合わせが可能であるからである。また、図3より、一般の炭素材料において圧縮的な歪みを受けるような所では4配位ネットワークが、引っ張りの歪みを受けるような所では3配位ネットワークが発生していることが予想される。

【0026】

黒鉛化の過程は、図2に示すような乱れた炭素ネットワークから層状の平面炭素構造(3配位ネットワーク)への固相成長の過程であり、この過程は4配位炭素の消滅と3配位ネットワークへの秩序化を伴うと考えられる。例えば、図2のような乱れた炭素ネットワークから平面3配位ネットワークに変化するためには、(1)4配位炭素の結合を切る、(2)結合角、結合長を sp^2 (3配位)系に補正する、という2つの素過程が必要である。これには大きな活性化エネルギーが伴うであろうことは容易に推察できる。

【0027】

黒鉛化の過程をもう少し理論的に説明する。天然グラファイトにおけるd002の実験値は3.3545Åであり、黒鉛化温度を上げることによって、合成グラファイトのd002は徐々に天然グラファイトのそれに近づく[図1(b)]。グラファイトはダイヤモンドとともに炭素元素では最安定な状態であるから、炭素材料においては図4のような状態パラメーター($\langle d002 \rangle$)に対する構造エネルギー関数が存在すると考えられる。このようなd002と構造エネルギーの関係を仮定すれば、図1(b)のようなd002と黒鉛化温度の挙動は定性的に次のように説明できる。即ち、温度が高いほどエネルギー障壁 ΔE (図4参照)を超える確率が高くなり、天然グラファイトに近い結晶性への遷移が可能となるのである。

【0028】

また、リチウムイオン二次電池の負極用材料としてグラファイト系炭素材料と双璧をなすハードカーボンの存在も次のように考えられる。即ち、ある種の炭素ネットワークの場合、黒鉛化温度に対応する温度では、エネルギー障壁 ΔE を超えられないものが存在し、天然グラファイトとは遠いエネルギー極小値に落ち込んでしまうのである。このエネルギー障壁 ΔE が、上述した乱れたネットワーク

からグラファイトの平面 3 配位ネットワークの成長に伴う活性化エネルギーであり、具体的にはボンドの組み替えと再配位に必要なエネルギー障壁である。即ち、炭素ネットワークの再配位がグラファイト化（グラファイト固相成長）の律速段階になることを本モデルは示している。

【0029】

上述したように、黒鉛化の素過程では、4 配位炭素の結合を切らなければいけない。これには非常に大きな活性化エネルギーを伴うことは容易に推測できる。そこで発明者等は、3 本の σ 結合を形成できる III 族元素に着目した。乱れた炭素ネットワークの 4 配位炭素元素を、3 配位元素の置換によって少なくできれば、活性化エネルギーは小さくなり、上述の考察から活性化エネルギーの小さな変化に対して黒鉛化温度は著しい変化を示す可能性があるからである。ただし、ここで問題なのは、黒鉛化後のグラファイトネットワークに III 族元素が平面構造を乱すことなしに炭素元素と置換できるかどうかである。

【0030】

リチウムイオン二次電池において、負極材料にグラファイト系炭素材料を用いる場合、充放電反応は負極材料へのリチウムイオンのインターカレーションによって行われる。平面構造を乱すように 3 配位元素が置換すると、リチウムイオンのインターカレーションに支障をきたす危険性がある。そこで、発明者等は分子軌道法により 3 配位元素のグラファイトネットワーク中の安定性を調査した結果、図 5 に示すように、ホウ素はグラファイト平面を乱すことなしに炭素と置換できることを計算化学手法により確認した。

【0031】

従って、グラファイト平面を乱すことなしに炭素と置換できるホウ素を添加して黒鉛化熱処理を行うことにより、これが 1 種の触媒となって、従来より低エネルギー（即ち、低い熱処理温度）で、 d_{002} の小さいグラファイトを得ることができると考え、この点を実験で確かめた。

【0032】

図 6 は、炭化後の炭素質材料にホウ素を添加した材料と無添加の材料を、種々の黒鉛化温度で熱処理して得たグラファイトの層間距離 d_{002} と黒鉛化温度の関

係の1例を示す。ホウ素添加材は、低い温度の黒鉛化熱処理で小さなd 002 が達成でき、黒鉛化温度に対するd 002 の変化率が無添加材に比べ小さいことがわかる。即ち、ホウ素添加材は、低温で黒鉛化熱処理しても、従来の高温熱処理材よりd 002 の小さい（従って、高容量の）負極材料を製造することができることが判明した。

【0033】

本発明者等は、先に提案した表面に炭素ネットワーク層のループ状閉塞構造を有するグラファイト系負極材料において、Bを添加してから炭素材料を黒鉛化熱処理することにより、より低い黒鉛化温度で高性能の負極材料をより安価に製造でき、また同程度の黒鉛化温度でさらなる高性能の負極材料を製造できることを確かめ、本発明を完成させた。

【0034】

前述したように、特開平3-245458号公報に、ホウ素を0.1~2.0重量%含有する高容量の炭素質材料が開示されている。しかし、この公報には、ホウ素の添加によるd 002 または熱処理温度への影響については何も記載されていない。本発明は、先に本発明者らが見出したループ状閉塞構造をもつグラファイトにおける間隙面密度の制御とホウ素添加という2つの要素を重ねることによって初めて達成できるものである。本発明におけるホウ素添加の主たる目的は、黒鉛化熱処理の低温化（従来より低温の熱処理でd 002 の小さいグラファイト材料を得ることができる）であり、ホウ素添加の目的も上記公報の発明とは異なる。

【0035】

本発明は、以上の知見に基づいて完成したものであり、下記(1)~(4)を要旨とする。

【0036】

(1) ホウ素を0.01~5.0重量%含有し、粉末表面でグラファイトc面層の端部がループ状に閉じた閉塞構造を有し、グラファイトc軸方向における該閉塞構造間の間隙面密度が100個/ μm 以上、1500個/ μm 以下であることを特徴とするグラファイト粉末。

【0037】

(2) ホウ素添加工程を含み、炭化の前および／または後に高速粉碎処理された炭素材を、1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化することを特徴とする上記グラファイト粉末の製造方法。

【0038】

(3) ホウ素添加工程を含み、炭化の前および／または後に粉碎処理された炭素材を、1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化した後、得られたグラファイト粉末の表面を削ることができる条件下で表面処理を行い、さらに不活性ガス中800℃以上の温度で熱処理することを特徴とする上記グラファイト粉末の製造方法。

【0039】

(4) 上記グラファイト粉末を主成分とするリチウムイオン二次電池の負極材料およびこの負極材料から作製された負極を備えたリチウムイオン二次電池。

【0040】

本発明において、「ループ状に閉じた閉塞構造」または「ループ状閉塞構造」とは、炭素ネットワーク層（グラファイトc面層）の末端同士が連結してループを形成して閉じた構造を意味し、このループは図8(b)または図9に示すような単層ループと、図7または図11に示すような多層の積層ループのいずれであってもよい。

【0041】

「間隙面」とは図8(a)または図11に示すように、隣接する2つのループ状閉塞構造の間の、外部に開いたグラファイト層間の面を意味する。2つのループ状閉塞構造がいずれも積層ループ型である場合には、この隣接した2つの積層ループの最外層のループ同士の間の間隙面だけが、外部に開いているので、本発明で意味する間隙面であり、1つの積層ループ内における隣接した2層の炭素ネットワーク層間の隙間は、ループで閉じられているので、本発明で意味する間隙面ではない。

【0042】

「間隙面の密度」とはグラファイトc面（炭素ネットワーク層の平面）に垂直な方向（c軸方向、図11参照）における1μm当たりの間隙面の個数として定義

する。この間隙面の密度は、閉塞構造が積層ループ型の場合にはループ積層体を1個として数えた場合のループ状閉塞構造の密度（c軸方向における1 μm 当たりのループ状閉塞構造の個数）と実質的に同じである。

【0043】

一般に、グラファイト粉末は、c軸方向が異なる多くの領域（多結晶粉末の結晶粒に相当）から構成され、各領域（即ち、c軸方向が同一のひとかたまりの領域）を結晶子という。本発明のグラファイト粉末は、その粉末を構成する全ての結晶子の粉末表面におけるc面層の端部が上記のループ状閉塞構造を有している必要はないが、実質的に全ての結晶子がこのループ状閉塞構造を有している方が好ましいのは当然である。ループ状閉塞構造は炭素ネットワークが完全に連続し、化学的に安定であって、電解液が侵入しにくいので、充電・放電サイクル特性の向上につながるからである。

【0044】

その上、本発明では、ループ状閉塞構造の間隙面の密度が高い。すなわち、1つの積層型ループ状閉塞構造の積層数が少なく、従ってループ状閉塞構造のループ部の曲率半径が比較的小さい。Liイオンは、間隙面や、空孔型欠陥 [図8(c)] を通ってグラファイト内に侵入し、格納される。ループ部は炭素ネットワーク層の欠陥が発生しやすく、特に曲率半径の小さいループ状閉塞構造にその傾向が高い。本発明のグラファイト粉末は、Liイオンの侵入サイトである間隙面と空孔型欠陥の両方が多く存在するので、グラファイト内へのLiイオンの侵入量、従って格納量が多くなり、放電容量が向上するものと思われる。

【0045】

【発明の実施の形態】

本発明に係るグラファイト粉末は、黒鉛化熱処理の低温化を可能にするため、0.01~5.0重量%のホウ素を含有する。ホウ素含有量は好ましくは0.02~3.0重量%であり、より好ましくは0.02~1.5重量%である。

【0046】

ホウ素含有量が0.01重量%より少ないと、含有ホウ素は黒鉛化熱処理の低温化のための触媒として実質的な機能を発揮しない。添加ホウ素は、黒鉛化前の炭素

材中では原子状に孤立分散している場合が、最も高い触媒作用を発揮する。5.0 重量%より多い含有ホウ素は、グラファイト中の固溶ホウ素濃度が3.0 重量%以下であるため (C.E. Lowell, J. Am. Ceramic. Soc. 50 (1966) 142)、残りのホウ素は例えば B_4C などの炭化物として析出してしまい、みかけの充放電容量を減少させるため好ましくない。

【0047】

本発明における含有ホウ素の主たる役割は、黒鉛化熱処理温度の低温化であるため、黒鉛化前の炭素材において、ホウ素が原子状に孤立分散していればよく、ホウ素添加の時期は特に問わない。炭化前でも炭化後でもよく、さらには炭化に供する炭素質原料を調製する際でもかまわない。重要なのは、黒鉛化熱処理に供する炭素材が、ホウ素を好ましくは原子状に孤立分散した状態で含有することであり、それにより黒鉛化の触媒作用が促される。従って、工業的には既存のプロセスとの整合性をとれるように添加時期を選択すればよい。例えば、炭化と黒鉛化を続けて実施する場合には、炭化前までにホウ素添加を行っておく必要がある。また、ホウ素化合物を添加する場合も、均一化の観点から、遅くとも炭化前に添加しておくことが好ましい。炭素材がメソフェーズ小球体またはバルクメソフェーズである場合には、ピッチ類の炭素化過程でホウ素を添加することが望ましい。これは、炭化中にホウ素化合物が分解してホウ素が炭素中に原子状に孤立分散した材料が得られ易いからである。

【0048】

ホウ素添加に用いるホウ素化合物は、ホウ素を原子状に孤立分散させることができる限り何でもよい。例えば、 BC 、 B_4C 、 B_6C 等の炭化ホウ素、 B_2O_2 、 B_2O_3 、 B_4O_3 、 B_4O_5 等の酸化ホウ素、オルトホウ酸、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素オキソ酸やその塩等が挙げられる。ホウ素化合物は添加時期に応じて適当に選択することができる。

【0049】

本発明に係るグラファイト粉末は、ホウ素添加に加えて、表面に炭素ネットワーク層のループ状閉塞構造を有し、グラファイト c 軸方向における該ループ状閉塞構造間の間隙面の密度が100 個/ μm 以上、1500個/ μm 以下であるという微

細組織上の特徴を持つ。グラファイト粉末のループ状閉塞構造および間隙面は、グラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真により観察することができ、この電子顕微鏡写真から間隙面の密度を求めることができる。

【0050】

この間隙面の密度が100 個/ μm より少ないと、グラファイト粉末がループ状閉塞構造を有していても、Liイオンの侵入サイトが少なく、放電容量が320 mAh/g を越える高容量を得ることが困難になる。間隙面密度の1500個/ μm の上限は、全ての炭素ネットワーク層が隣接する2層間で単層ループを形成して連結した、図9に模式的に示す単層ループ状閉塞構造の場合の間隙面密度であり、グラファイト結晶構造から理論上予測される最大限の間隙面密度である。

【0051】

好適態様にあつては、本発明に係るグラファイト粉末は、

- (1) X線回折による格子定数精密測定法で求めたc軸(002)面格子間隔(d002)が3.3650Å以下、
- (2) 比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であり、
- (3) グラファイト結晶子径が100~2000Å、および/または
- (4) レーザー回折散乱法で求めた体積累積平均粒径が5~35 μm である。

【0052】

これは次の理由による。

上記の閉塞構造をとっても、閉塞構造をとらない相対的に反応性が高い炭素原子が存在すると、電解液との反応を起こして充放電効率が低下する可能性がある。充放電効率をさらに向上させるには、グラファイト粉末の比表面積を小さくして、電解液との反応性を一層低減させることが有利である。そのため、本発明に係るグラファイト粉末は比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることが好ましい。比表面積は、 N_2 置換法によるBET測定法で求めることができる。

【0053】

グラファイト粉末の比表面積が $1.0\text{ m}^2/\text{g}$ より大きいと、電解液との反応性が高くなって、充放電効率やサイクル寿命が低下することがある。比表面積の下限は特に制限されないが、通常は $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。より好ましい比表面積は0.2

～0.8 m²/gである。比表面積は、主に粉砕条件、特に粉砕時間に依存して変動する。

【0054】

グラファイト c 軸方向とは、図11に示すように、c 面層と垂直な方向である。c 軸(002) 面格子間隔 (d002) とは、図11において d 002 と表示した、隣接する c 面層間の間隔、即ち、層間距離である。層間距離 d 002 は結晶性の指標であり、この d 002 の値が小さくなって、理想的なグラファイトでの値 (=3.354 Å) に近づくほど、グラファイト粉末の結晶性が高いことを意味する。グラファイト粉末の結晶性は、黒鉛化熱処理条件に依存し、熱処理温度が高いほど、また時間が長いほど結晶性の高いグラファイト粉末が得られる傾向がある。

【0055】

結晶の格子間隔は、一般に X線回折図の回折ピークから決定できる。従来は日本学術振興会第117 委員会で定められた「人造黒鉛の格子定数および結晶子の大きさ測定法」(通称名：学振法)を用いて決定していたが、誤差が大きく、材料の物性を正しく評価できていない可能性がある。そこで、本発明における d 002 の値は、ディフракトメータの誤差を含めた最小二乗法を利用する格子定数精密測定法により求めた精密な値を採用する。こうして求めた d 002 の値が3.3650 Åより大きいと、グラファイト粉末の結晶性はまだ十分とは言えず、高い放電容量を実現できないことがある。d 002 の値は好ましくは3.3600 Å以下である。

【0056】

グラファイトの結晶子径とは、前述したグラファイト結晶子(粉末内の c 軸方向が同一の領域)の c 軸方向の長さである。この結晶子径が100 Åを下回ると、結晶子が小さ過ぎて結晶の乱れが大きく、間隙面から侵入したリチウムイオンが効率的に格納されないことがある。一方、2000 Åを越える結晶子径を実現するには、長時間の黒鉛化熱処理を必要とし、経済的でない。結晶子径は、好ましくは500～1500 Åの範囲内である。

【0057】

本発明では、グラファイト粉末の平均粒径は、レーザー回折散乱法で求めた体積累積50%の値で表す。この平均粒径が5 μmより小さいと、粉末が微細すぎて

比表面積が大きくなり、前記のように充放電効率が低下することがある。平均粒径が $35\mu\text{m}$ より大きいと、充填密度が低下する上、粉末の内部に格納されたリチウムイオンの粉末表面への拡散に時間がかかることから、大電流放電や低温放電での放電特性が劣化することもある。好ましい平均粒径は $10\sim 30\mu\text{m}$ である。

【0058】

また、大電流放電や低温放電での放電特性に悪影響のある $75\mu\text{m}$ より大きな粒子や、初期充放電特性を劣化させる $1\mu\text{m}$ より小さい微粒子は実質的に存在しないことが好ましい。さらに、大径粒子が混入したグラファイト粉末を塗布した帯状極板を、多数回巻いて渦巻き型電極体とした後、電池缶に封入する際に、大径粒子部分に応力が集中し、約 $20\mu\text{m}$ の薄帯状のセパレータを突き破って正極と負極が短絡するという問題が起こる可能性がある。この問題は、長径と短径の長さが大きく異なる不定形状の粒子で起こり易く、このような不定形状の粒子は篩い作業では除去が困難である。平均粒径が $35\mu\text{m}$ より大きくなると、このような不定形状の粒子の存在確率が高くなる。

【0059】

本発明に係る炭素ネットワーク層のループ状閉塞構造を持つホウ素含有グラファイト粉末は、炭化および粉碎して得たホウ素含有炭素材粉末を、 1500°C 以上の温度で熱処理して黒鉛化することにより製造できる。こうして黒鉛化するだけでも、粉碎の高速条件で実施すれば、ループ状閉塞構造の間隙面の密度が $100\text{個}/\mu\text{m}$ 以上という、本発明の条件を満たすグラファイト粉末を得ることができる。以下、この製造方法を第1の製造方法という。但し、第1の方法では、特殊な粉碎条件を採用しない限り、得られたグラファイトの間隙面密度は $100\text{個}/\mu\text{m}$ をやや上回る程度（例、 $100\sim 120\text{個}/\mu\text{m}$ ）であり、例えば $200\text{個}/\mu\text{m}$ 以上といった非常に高い間隙面密度を得ることは一般にできない。

【0060】

別の製造方法（第2の方法）によれば、上記のように黒鉛化して得たホウ素含有グラファイト粉末に、その表面を削ることができる条件下で熱処理（例、 $600\sim 800^{\circ}\text{C}$ の温度での酸化熱処理）を施し、さらに不活性ガス中にて 800°C 以上の温度で熱処理する。この方法では、 $200\text{個}/\mu\text{m}$ 以上、例えば、 $500\sim 1500\text{個}/\mu\text{m}$

μm という非常に高い間隙面密度を得ることができる。

【0061】

なお、本発明にかかるホウ素含有グラファイト粉末の製造方法は、上記の第1および第2の方法に限定されるものではない。最終的に、ホウ素含有量が0.01～5.0重量%であって、ループ状閉塞構造を持ち、その間隙面密度が100個/ μm 以上であるホウ素含有グラファイト粉末が形成できれば、いかなる方法で本発明にかかるホウ素含有グラファイト粉末を製造してもよい。

【0062】

炭化に用いる炭素質材料は特に制限されず、従来よりグラファイトの製造に用いられてきたものと同様でよい。炭素質原料の具体例としては、コールタールピッチまたは石油ピッチ、さらにはこれらの熱処理により生ずるメソフェーズ小球体と、この小球体のマトリックスであるバルクメソフェーズ、ならびに有機樹脂または有機物（例、ポリアクリロニトリル、レーヨン、または特開平2-282812号公報に記載の樹脂）を加熱して炭化したもの等が挙げられる。特に好ましい炭素質原料はメソフェーズ小球体とバルクメソフェーズである。

【0063】

炭素質原料を粉砕および炭化して、炭素材を得る。粉砕は、炭化の前と後のいずれの時点で行ってもよく、また炭化の前と後の両方で行ってもよいが、炭化後に粉砕するには、炭化で得た炭素材をいったん冷却する必要がある、その後の黒鉛化のための高温熱処理時に再び常温付近から昇温する必要がある、熱損失が大きくなる。従って、熱損失の点からは、炭化前に粉砕する方が、炭化と黒鉛化の熱処理を続けて実施でき、好ましい。

【0064】

粉砕により生ずる粉末表面の原子レベルの凹凸（層欠陥）により、黒鉛化熱処理時に上記の閉塞構造が形成されるので、特に第1の方法では粉砕を黒鉛化処理前に行うことが、高密度の閉塞構造を有するグラファイト粉末を得るのに不可欠であり、この粉砕条件が、黒鉛化熱処理後に生成するグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度に大きく影響する。

【0065】

黒鉛化熱処理後に粉碎処理すると、熱処理で生成したグラファイトのc面層に層欠陥が発生する上、導入された閉塞構造が粉碎で破壊される可能性もあるため、第1の方法では黒鉛化熱処理後に粉碎を行うことは望ましくない。従って、特に第1の方法では、黒鉛化前にグラファイト粉末の目的とする用途に要求される最終粒度（前述したように平均粒径5～35 μ mの範囲が好ましい）になるように粉碎を行うことが望ましい。但し、解砕を目的とする軽度の粉碎や、微粒子の除去や平均粒径の調整のための分級は、黒鉛化熱処理後、あるいは第2の方法では最後の熱処理後に実施してもよい。

【0066】

粉碎は、グラファイト粉末の比表面積にも影響を及ぼし、粉碎機の回転数が高いほど、また粉碎時間が長いほど、比表面積が大きくなる傾向がある。また、粉碎機の種類によりグラファイト結晶子径が影響を受ける。従って、粉碎機の種類や粉碎条件は比表面積や結晶子径も考慮して選択するのがよい。

【0067】

一般に、炭化熱処理中は炭素質原料（例、メソフェーズ）からのガス発生、油分による融着が起こり、比表面積は大きく減少するが、黒鉛化熱処理中では溶融・再結合が起こり比表面積はわずかに低下する。本発明の好適態様に従って比表面積を1.0 m^2/g 以下にする場合には、この比表面積の変化を見込んで粉碎を行えばよい。具体的な目安を例示すると、メソフェーズを炭化前に粉碎する場合には、メソフェーズの比表面積が5 m^2/g 以下程度になるまで粉碎すればよい。炭化後に炭素材を粉碎する場合には、炭素材の比表面積が1.1～1.2 m^2/g 程度になるように粉碎を行えばよい。但し、これはあくまで目安の例であり、黒鉛化熱処理後に得られるグラファイト粉末の比表面積が1.0 m^2/g 以下となるように、実験により粉碎条件を設定すればよい。

【0068】

粉碎は、例えば、ハンマーミル、ファインミル、アトリションミル、ボールミルなどの慣用の粉碎機を用いて実施することができる。好ましい粉碎機は、衝撃粉碎を行うもの、代表的にはハンマーミルや一部のボールミルである。前述した

ように、特に第1の方法では、グラファイト粉末の結晶構造に及ぼす粉碎条件の影響が大きく、間隙面の密度が100 個/ μm 以上の閉塞構造を持つグラファイト粉末を得るには、高速粉碎を採用する必要がある。また、個々の粉末の表面に均等に原子レベルの凹凸（層欠陥）を作るためには一定時間以上の粉碎時間が必要である。具体的な粉碎条件（例、回転数、粉碎時間）は、使用する粉碎機の種類や炭素質原料の種類によっても異なるので、黒鉛化熱処理後に間隙面密度が100 個/ μm 以上のグラファイト粉末が生成し、かつ所望の粒度の粉末が得られるように、実験により決定すればよい。第1の方法に従って、粉碎だけで黒鉛化熱処理後に間隙面密度が100 個/ μm 以上のグラファイト粉末が生成する粉碎条件を、本発明では高速粉碎とする。

【0069】

例えば、ハンマーミルやアトリションミルでの粉碎では、5000 rpm以上の回転数で一定時間以上の粉碎を施すと、黒鉛化熱処理後に間隙面の密度が100 個/ μm 以上の閉塞構造を持つグラファイト粉末を得ることができる、これより回転数が低いと間隙面の密度が100 個/ μm に達しないことが多い。回転数は15000 rpm程度まで上げることできるが、回転数が高くなりすぎると、黒鉛化熱処理後に得られるグラファイト粉末の比表面積が大きくなりすぎ、Liイオン二次電池における初回充電時に不動態膜の形成が起こりやすくなって、高効率の負極を得ることができないことがある。粉碎時間は回転数に応じて調節する。例えば、比表面積の小さい粉末を得るには、回転数を比較的低くし、粉碎時間も短めがよい。即ち、間隙面の密度を大きくするにはある程度の粉碎時間が必要であるものの、粉碎時間を長くしすぎると比表面積が大きくなりすぎる。ハンマーミルでの好ましい粉碎条件の例は、5000～7500 rpmで15～30分程度である。ただし、これはあくまで例示であり、粉碎機や原料の種類が変われば適正な回転数や粉碎時間も変動する。

【0070】

第2の方法の場合にも、このような高速粉碎を行ってもよく、それにより間隙面の密度が、例えば500 個/ μm を超えるような非常に高密度の閉塞構造を持つグラファイト粉末を得ることができる。但し、黒鉛化熱処理後の2回の熱処理で

間隙面密度は大きく増大するので、第2の方法での粉砕は高速粉砕とする必要はない。例えば、4000～5000 rpm程度の回転数でも構わない。また、例えばディスククラッシャーのような剪断粉砕機を用いて、数十～数百 rpmという低回転数で粉砕を行うことも可能である。このように粉砕機や粉砕速度の自由度が大きいので、比表面積が $1.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下となるように粉砕条件を制御することがより容易である。

【0071】

別の粉砕法として、第1の方法において粉砕をハンマーミルとディスククラッシャーを併用して行うか、第2の方法の場合には粉砕をディスククラッシャーだけで行うこともできる。第1の方法におけるハンマーミルの回転数は、上記と同様に高速回転（即ち、5000 rpm以上）とする。ディスククラッシャーによる粉砕は剪断によるヘキ開が主になるので、粉砕を容易にするため炭化熱処理後に行う方が好ましい。ディスククラッシャーによる粉砕は、結晶子径の制御が容易で、特に結晶子径が比較的大きく、かつ粒径が比較的小さくそろった粉末を得ることができるという利点がある。

【0072】

この方法では、第1の方法（即ち、ハンマーミルとディスククラッシャーを併用して粉砕した炭素材を黒鉛化熱処理してグラファイト粉末を得る）でも、間隙面密度が1000個/ μm を超えるような低ピッチの閉塞構造を持つグラファイト粉末を得ることができる。

【0073】

粉砕した炭素質原料の炭化条件は、原料が分解して原料中に含まれていた炭素以外（既にホウ素が添加された原料の場合には、炭素とホウ素以外）の元素がほぼ完全に除去されるように選択すればよい。炭素の酸化（燃焼）を防止するため、この炭化熱処理は、不活性雰囲気または真空中で実施する。炭化熱処理温度は、通常は 800～1500℃の範囲内であり、特に1000℃前後が好ましい。炭化に要する熱処理時間は、原料の種類、熱処理、温度にもよるが、温度が1000℃の場合で30分～3時間程度である。

【0074】

粉碎および炭化によって得られた粉末状の炭素材（予めホウ素が添加されているか、この段階で添加する）を熱処理して、黒鉛化する。この熱処理温度は、ホウ素の触媒作用により、黒鉛化（結晶化）が起こる温度が下がるので、ホウ素無添加炭素材に比べて低い温度とすることができ、1500℃以上であればよい。上限は現在の加熱技術では3200℃程度であるが、2800℃程度で、従来の無添加材の3200℃熱処理材より d 002 がはるかに小さい（従って、より高性能の）グラファイト粉末を得ることができる。従って、通常は熱処理温度は1500～2800℃の範囲で十分である。

【0075】

熱処理は黒鉛化が完了するまで行うが、ホウ素無添加材料に比べ、同一黒鉛化温度では短い熱処理時間とすることができ、ホウ素の黒鉛化触媒採用により、黒鉛化反応が速く進むからである。黒鉛化熱処理時間は、温度や処理量にも依存するが、従来は一般に30分～10時間であったのに対し、本発明ではホウ素の存在により、15分～5時間程度でよく、通常は1時間以内に十分に黒鉛化することができる。この場合の熱処理雰囲気は、非酸化性雰囲気であり、好ましくは不活性ガス雰囲気または真空である。

【0076】

このような黒鉛化熱処理により生成したホウ素含有グラファイト粉末は、一般に粉末表面で c 面層末端がループ状に閉じた閉塞構造を持つが、この熱処理前の粉碎を十分に高速条件で行うと、間隙面密度が100 個/ μm を少し超える程度のグラファイト粉末を得ることができる（但し、粉碎をハンマーミルとディスククラッシャーの併用により行った場合には間隙面密度はずっと高くなる）。これが第1の方法により製造されたグラファイト粉末である。このように間隙面密度が100 個/ μm 程度であっても、この密度が100 個/ μm を下回る時に比べて、放電容量が著しく向上する。さらに、ホウ素の添加により、2500℃程度の熱処理により、ホウ素無添加の場合の3200℃の熱処理材より高い放電容量を与えるグラファイト粉末を製造できることが判明した。

【0077】

第2の方法では、上記の黒鉛化熱処理で得られたホウ素含有グラファイト粉末（或いは天然黒鉛を粉碎して得たグラファイト粉末でもよい）に、必要に応じてホウ素供給源を添加して混合した後、さらに酸化熱処理（または他の表面を削り取るための熱処理）と不活性ガス雰囲気中での熱処理という2回の熱処理を施して、ループ状閉塞構造の間隙面密度を著しく高める。この第2の方法における黒鉛化後の熱処理について、次に説明する。

【0078】

グラファイト粉末に最初に施す酸化熱処理は、酸化により粉末の炭素ネットワーク層の表面を削り取り、黒鉛化熱処理で生成したループ状閉塞構造をいったん開放するために行う。それにより、粉末表面（炭素ネットワーク層、即ち、c面層の末端）のループが切れて、図10に示すような、炭素ネットワーク層の末端が他の炭素ネットワーク層とほとんど連結しておらず、炭素ネットワーク層の末端が比較的平坦に揃った、炭素ネットワーク層の積層構造を有するグラファイト粉末が得られる。

【0079】

酸化熱処理の条件は、酸化によってループ状閉塞構造の開放が実質的に起これば特に制限されないが、熱処理温度は 600～800℃程度とすることが好ましい。ループ状閉塞構造を持つグラファイト粉末は耐酸化性が高いため、600℃より低いと酸化されにくく、800℃以上では酸化が急速に進み、グラファイト粉末全体の劣化が進むからである。酸化熱処理の時間は温度や処理量によって異なるが、一般には1～10時間である。熱処理雰囲気は酸素含有雰囲気であり、純酸素雰囲気でも、酸素と不活性ガスとの混合ガス雰囲気でもよい。

【0080】

この酸化熱処理により粉末表面が除去される結果、グラファイト粉末の重量は2～5%程度減少する。また、粉末の粒径はわずかに小さくなる（例、1～2μm程度）。必要であれば、この粒径の減少を見込んで粉碎条件を設定する。

【0081】

なお、ループ状閉塞構造の開放は、酸化熱処理に限られるものではない。グラ

ファイト粉末の表面構造を削り取ることによりループ状閉塞構造を開放して平坦な炭素ネットワーク層の積層構造を得ることができれば、他の方法を採用することもできる。他の方法としては、例えば、フッ化熱処理あるいは水素化熱処理などがある。この場合の熱処理条件は、ループ状閉塞構造の開放が起こるように実験により適宜設定すればよい。

【0082】

その後、グラファイト粉末を不活性ガス雰囲気中で熱処理すると、開放構造の炭素ネットワーク層の末端が、他の炭素ネットワーク層の末端とループ状に連結して、グラファイト粉末の表面に再びループ状閉塞構造が形成される。

【0083】

この炭素ネットワーク層末端のループ状連結時には、グラファイト粉末の表面における炭素ネットワーク層の末端が酸化熱処理により平坦になっているため、離れた2層が連結することは極めて稀であり、多数の炭素ネットワーク層ループが積層した大きなループ状閉塞構造は形成しにくい。ループの積層数は、せいぜい5層、多くは1～3層程度である。そのため、c軸方向単位長さ当たりのループ状閉塞構造の数が多くなり、その間隙面の密度が高くなるのである。その結果、第1の方法では100個/ μm をいくらか超える程度の間隙面密度であったのが、第2の方法では、200個/ μm 以上、さらには500個/ μm 以上という、大きな間隙面密度となるように間隙面を短ピッチにすることができる。

【0084】

不活性ガス雰囲気は、例えばAr、He、Ne等の1種もしくは2種以上でよい。熱処理温度は、グラファイト層間が連結できるような比較的大きな格子振動を起こさせる温度であればよい。連結してループ状閉塞構造を形成した方が、エネルギーが低く、安定化するため、不活性ガス雰囲気中に熱処理して十分な格子振動を生じさせると、炭素ネットワーク層の開いた末端同士が連結しあうのである。この目的には、一般に800℃以上の熱処理が必要である。上限は特に制限されないが、前述したように、現在の加熱技術では実用的には3200℃程度である。熱処理時間は、ループ状閉塞構造が形成されればよく、温度や処理量により大幅に異なるが、一般には1～10時間である。例えば1000℃では約5時間が目安となる。

【0085】

この酸化熱処理と不活性ガス中での熱処理中にグラファイト粉末の比表面積は値が大きく変動する。即ち、酸化熱処理したグラファイト粉末は、表面が粗くなり、かつ閉塞構造が開く結果、比表面積が大きくなる。この比表面積の増大は、通常は、酸化処理前の例えば3～10倍程度にも達する。しかし、次の不活性ガス中での熱処理により、再び閉塞構造が生成すると、比表面積は減少し、ほぼ酸化熱処理前のグラファイト粉末の比表面積に戻ることが、本発明者らの実験で明らかになっている。従って、最終的には、黒鉛化熱処理で得られたグラファイト粉末の比表面積が実質的に保持されるので、比表面積は主に粉碎条件と、炭素化および黒鉛化の熱処理条件で制御することができる。

【0086】

第2の方法では、黒鉛化後の2回の熱処理により間隙面密度を大きくすることができるので、第1の方法とは異なり、粉碎は高速粉碎である必要はなく、また黒鉛化後に粉碎を行ってもよい。

【0087】

必要であれば、第1または第2の方法で得られたグラファイト粉末を分級して、平均粒径を調整する。この分級は最後に行う必要はなく、粉碎後であればどの段階で行ってもよく、また異なる段階で2回以上行ってもよい。

【0088】

本発明に係る、表面にループ状閉塞構造を持つ、ホウ素含有グラファイト粉末は、ホウ素が含有量が比較的微量であるため、従来のグラファイト粉末と同様の用途に使用することができる。グラファイトの炭素ネットワーク層（c面層）の末端がループ状に閉じ、リチウムイオンの主な侵入サイトである間隙面の密度が100～1500個/ μm と高いため、グラファイトの持つドーピング、吸蔵、挿入等を含むインターカレーション機能が向上し、リチウムイオン等の他物質を多量に格納できる。さらにホウ素の黒鉛化触媒作用により、黒鉛化温度の著しい低下が可能となるので、経済性が向上し、格納機能に優れたグラファイト材料を安価に提供することができる。

【0089】

従って、本発明に係るグラファイト粉末は、特にリチウムイオン二次電池の負極材料として好適である。Liイオンの主な侵入サイトであるループ状閉塞構造の間隙面や空孔型欠陥を多く持っているため、Liイオンの侵入が容易であり、グラファイトの物質格納領域に従来より多くのLiイオンが到達し、Liイオンの格納量が増大する。そのため、放電容量が向上したリチウムイオン二次電池を作成することができる。また、グラファイトの炭素ネットワーク層がループ状閉塞構造を有するため、グラファイト内に電解液が侵入しにくいため、充電・放電繰り返し時のサイクル寿命が長くなる。さらに、好適態様にあっては比表面積が小さいため、充放電効率も同時に改善される。

【0090】

本発明のグラファイト粉末をこの用途に使用する場合、これを用いたリチウムイオン二次電池の負極の作成は従来と同様の方法で行うことができる。一般に、グラファイト粉末は、適当なバインダー（結着材）を用いて集電体上に成型することにより電極にする。即ち、負極材料は、グラファイト粉末を主成分とし、通常はグラファイト粉末に少量のバインダーを混合したものからなる。但し、本質的にグラファイト粉末のみからなる焼結電極とすることもできる。集電体としては、グラファイト粉末の担持性が良く、負極として使用した時に分解による溶出が起こらない任意の金属の箔（例、電解銅箔、圧延銅箔などの銅箔）を使用することができる。

【0091】

上記の成型は、従来より粉末状の活物質から電極を作製する際に利用されてきた適当な方法で実施することができ、グラファイト粉末の負極性能を十分に引き出し、粉末に対する賦型性が高く、化学的、電気化学的に安定であれば、何ら制限されない。例としては、グラファイト粉末にポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等のフッ素樹脂粉末からなるバインダーとイソプロピルアルコール等の有機溶媒を加えて混練してペースト化し、このペーストを集電体上にスクリーン印刷する方法；グラファイト粉末にポリエチレン、ポリビニルアルコール等の樹脂粉末を添加して乾式混合し、この混合物を金型を用いてホットプレ

スして成型すると同時に集電体に熱圧着させる方法；さらにはグラファイト粉末を上記のフッ素樹脂粉末あるいはカルボキシメチルセルロース等の水溶性粘結剤をバインダーにして、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミドあるいは水、アルコール等の溶媒を用いてスラリー化し、このスラリーを集電体に塗布し、乾燥する方法などが挙げられる。

【0092】

本発明のグラファイト粉末は、リチウムイオン二次電池に使用できる適当な正極活物質およびリチウム化合物を有機溶媒に溶解させた非水系電解液と組み合わせて、リチウムイオン二次電池を作製することができる。

【0093】

正極活物質としては、例えば、リチウム含有遷移金属酸化物 $\text{LiM}_{1-x}^1\text{M}_x^2\text{O}_2$ または $\text{LiM}_{2y}^1\text{M}_y^2\text{O}_4$ (式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、 M^1 、 M^2 は遷移金属を表し、Co、Ni、Mn、Cr、Ti、V、Fe、Zn、Al、In、Snの少なくとも1種類からなる)、遷移金属カルコゲン化物、バナジウム酸化物 (V_2O_5 、 V_6O_{13} 、 V_2O_4 、 V_3O_8 等) 及びそのリチウム化合物、一般式 $\text{M}_x\text{Mo}_6\text{S}_{8-y}$ (式中、Xは $0 \leq X \leq 4$ 、Yは $0 \leq Y \leq 1$ の範囲の数値であり、Mは遷移金属をはじめとする金属を表す) で表されるシェブレル相化合物、さらには活性炭、活性炭素繊維等を用いることができる。

【0094】

非水系電解液に用いる有機溶媒は、特に制限されるものではないが、例えば、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1,1-及び1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、γ-ブチロラクタム、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、アニソール、ジエチルエーテル、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、クロロニトリル、プロピオニトリル、ホウ酸トリメチル、ケイ酸テトラメチル、ニトロメタン、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン、酢酸エチル、トリメチルオルトホルメート、ニトロベンゼン等の1種もしくは2種以上が例示できる。

【0095】

電解質のリチウム化合物としては、使用する有機溶媒に可溶性の有機または無機リチウム化合物を使用すればよい。適当なリチウム化合物の具体例としては、 LiClO_4 、 LiBF_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)$ 、 LiCl 、 LiBr 、 LiCF_3SO_3 、 LiCH_3SO_3 等の1種または2種以上を挙げることができる。

【0096】

【実施例】

以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、これらの実施例は例示を目的とし、本発明を制限するものではない。実施例におけるグラファイト粉末の測定は次のようにして行った。

【0097】

B含有量：JIS R7223 に規定の高純度黒鉛素材の化学分析方法に準拠。

粒度分布：レーザ回折／散乱式粒度分布測定装置を使用。

比表面積： N_2 置換法によるBET・1点測定法で求めた。

【0098】

結晶子径：、マックサイエンス社製X線回折装置を用いて、加速電圧40 kV、電流150 mA、測定範囲20～90° の条件で測定した粉末法X線回折図の002 回折ピークを日本国炭素学会で規定された学振法に基づいて解析することにより求めた値。学振法で規定するグラファイトの結晶子径の上限は1000Åであるが、1000Åを超えるサンプルについても同法をそのまま適用して半価幅から結晶子径を算出した。

【0099】

d 002：上記X線回折図からディフラクトメータの誤差を含めた最小二乗法による格子定数精密測定法（内部標準は使用せず）により算出した値。X線回折図の面指数(002)，(100)，(101)，(004)，(110)，(112)，(006)の全てのピーク位置を利用した。3回のX線回折測定を行い、得られた値の加重平均をとりd 002の値とした。

【0100】

(実施例1)

本実施例は、第1の方法による本発明のループ状閉塞構造を持ったホウ素含有グラファイト粉末の製造を例示する。

【0101】

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズを、衝撃粉碎機 [ハンマーミルローマイザー (不二パウダル製)] を用いて、回転数7500 rpmで10 kg 当たり5分間粉碎した。得られたバルクメソフェーズ粉末を、アルゴン雰囲気下1000℃に1時間加熱することにより炭化して、炭素材粉末を得た。この炭素材粉末に、45 μ m以下の B_4C (炭化ホウ素) 粉末を、添加後の合計量に対してBが0.01~6.5 重量%となる割合で添加し、機械で混合し、この混合粉末をアルゴン雰囲気下2500~3000℃の温度で30分間熱処理して黒鉛化することにより、グラファイト粉末を得た。

【0102】

このグラファイト粉末は、図7に例示するように、高分解能電子顕微鏡写真でループ状閉塞構造が明瞭に観測できた。図中、矢印は間隙面を示す。この写真から求めた間隙面密度は、いずれの熱処理温度でも、100 個/ μ mをやや超える程度であった。また、このグラファイト粉末のB含有量とd 002 を前述のようにして求めた。

【0103】

得られたグラファイト粉末を分級し、次のようにして電極の作製に供した。グラファイト粉末の平均粒径は約15 μ mであった。

グラファイト粉末90重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部を、溶剤のN-メチルピロリドン中で混合し、乾燥させ、ペースト状にした。得られたペースト状負極材料を、集電体となる厚さ20 μ mの銅箔上にドクターブレードを用いて均一厚さに塗布した後、80℃で乾燥させた。ここから切り出した面積1 cm² の試験片を負極とした。

【0104】

負極特性の評価は、対極、参照極に金属リチウムを用いた3極式セルによる定電流充放電試験で行った。電解液には、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートの体積比1:1の混合溶媒中に1 mol/l の濃度で $LiClO_4$ を溶解させた溶液

を使用した。

【0105】

放電容量は、 0.3 mA/cm^2 の電流密度で対Li参照極(vs Li/Li⁺) 電位が0.0 Vになるまで充電した後、同じ電流密度で対Li参照極(vs Li/Li⁺) 電位が+1.50 Vになるまで放電を行うことにより求めた。また、この時の放電容量/充電容量の割合(%)を算出して充放電効率とした。結果を表1に示す。さらにX線回折法により測定した層間間隔d 002 も表1に示す。

【0106】

(実施例2)

本実施例は、第2の方法による本発明のループ状閉塞構造を持ったホウ素含有グラファイト粉末の製造を例示する。

【0107】

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチを、実施例1と同様に粉碎、炭化、B₄C 粉末添加、黒鉛化熱処理して、グラファイト粉末を得た。但し、黒鉛化熱処理温度は2500℃で行った。

得られたグラファイト粉末に対して、さらに純酸素雰囲気中にて700℃の酸化熱処理を3時間行った後、Ar雰囲気中で1000℃の熱処理を5時間行った。

【0108】

酸化熱処理後のグラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真は、図10に示すように、黒鉛化熱処理後のグラファイト粉末に見られた表面のループ状閉塞構造(図7)はほぼ完全に開放され、平坦な開放表面構造ができていた。

【0109】

酸化熱処理後さらにAr雰囲気中で熱処理を行った後の高分解能電子顕微鏡写真では、酸化処理によって開放された粉末表面に、再びループ状閉塞構造が形成されていた。この写真から求めた間隙面密度は約770 個/ μm であった。即ち、理論上の最大間隙面密度(全て単層ループの場合)である1500個/ μm の約半分であるので、各ループ状閉塞構造のループ積層数は平均すると約2ということになる。

このグラファイト粉末を用いて、実施例 1 と同様に電極の作成と負極性能の評価を行った。結果は、B 含有量および d 002 の測定値と一緒に表 1 に示す。

【0110】

なお、本実施例では、間隙面密度は上記のように 770 個/ μm であったが、酸化熱処理後の Ar 雰囲気中での熱処理をより緩やかに（例、より低温）で行えば、遠くの炭素ネットワーク層との連結が起こりにくく、間隙面密度をより大きくすることができる。

【0111】

（比較例 1）

実施例 1 と同様にして、コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチの粉碎、炭化、黒鉛化熱処理を行って、グラファイト粉末を得た。但し、ホウ素添加は行わず、黒鉛化熱処理は 2500～3000℃で行った。

【0112】

得られたグラファイト粉末の高分解能電子顕微鏡写真から間隙面密度を測定したところ、いずれの熱処理温度でも 100 個/ μm をやや超える、実施例 1 と同程度の間隙面密度を持っていた。

このグラファイト粉末を用いて、実施例 1 と同様に電極の作成と負極性能の評価を行った。結果は、B 含有量および d 002 の測定値と一緒に表 1 に示す。

【0113】

【表1】

実施例No.	方法	黒鉛化温度 (°C)	間隙面密度 (個/ μ m)	d002 (Å)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	B ₄ C の 添加量 (wt%)	B量の 分析値 (wt%)
実施例 1	1	2500	108	3.356	341	92	5.0	4.1
		2800	110	3.355	342	93	5.0	4.0
		3000	105	3.354	344	93	5.0	4.0
		2500	104	3.362	328	94	0.011	0.01
		2500	107	3.354	340	92	5.3	5.0
実施例 2	2	2500	770	3.357	357	92	5.0	3.9
比較例 1	1	2500	107	3.370	305	94	—	ND
		2800	109	3.367	321	93	—	ND
		3000	105	3.366	325	93	—	ND

ND : 検出されず

【0114】

表1からわかるように、ホウ素無添加の場合、c面層の層間距離d002は、黒鉛化熱処理温度が2500℃では3.370 Åであり、熱処理温度を3000℃と高くしても3.363 Åであって、理想値である3.354 Åに近づけることはできない。

【0115】

これに対し、本発明に従って、少量のホウ素を添加して黒鉛化熱処理を行うと、熱処理温度が2500℃と比較的低くても、ホウ素添加量に応じてd002は3.354～3.362 Åと、無添加の場合の熱処理温度3000℃の場合よりd002が小さくなる。熱処理温度を高くするとd002は小さくなる傾向があるが、熱処理温度よりホウ素添加量の方がd002に及ぼす影響が大きい。従って、ホウ素を添加することで、熱処理温度が低くても、d002の小さいグラファイト粉末を得ることができる。

【0116】

このように、ホウ素を添加しないと、熱処理温度をいくら高くしてもd002は3.360 Åあたりが限界であるのに対し、ホウ素の添加により、低い熱処理温度でd002を3.360 Åより小さくすることができ、かつ理想値の3.354 Åを達成する

こともできることが表 1 からわかる。

【0117】

やはり表 1 からわかるように、d 002 値と放電容量の間には高い相関関係があり、d 002 が小さいほど、放電容量は大きくなる。従って、低温の黒鉛化で小さな d 002 値を達成できるホウ素の添加は、放電容量の増大に効果的である。さらに、実施例 2 のように、黒鉛化熱処理後にループ状閉塞構造を開放し、再び閉じる処理を行う第 2 の方法を採用すると、間隙面の密度が著しく増大し（すなわち、著しく短ピッチ化）、この間隙面密度の増大によっても放電容量がさらに増大する。

【0118】

本発明に従ったホウ素添加による黒鉛化温度の低温化とループ状閉塞構造の制御により、黒鉛化熱処理温度が 2500℃ でも、330 mAh/g を超える高い放電容量を示すリチウムイオン二次電池用負極材料を作製できることが示された。さらにループ状閉塞構造の制御は、ホウ素添加による影響はなく、無添加材料のときと同様な方法で行えることも判明した。

【0119】

(実施例 3)

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料とし、黒鉛化熱処理前に 1 重量%の B_4C を混合して、実施例 1 と同様に第 1 の方法によりグラファイト粉末を製造した。原料のバルクメソフェーズの粉碎における粉碎機の回転数は 7500 rpm とし、粉碎時間を変化させた。黒鉛化熱処理は 2500℃ で実施した。

【0120】

得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の B 含有量、閉塞構造の間隙面密度、d 002 および比表面積を粉碎条件と一緒に表 2 に示す。また、実施例 1 と同様にして測定した、このグラファイト粉末の負極性能（放電容量および充放電効率）の測定結果も表 2 に一緒に示す。放電容量と充放電効率は実施例 1 に記載したようにして測定した。

【0121】

(実施例 4)

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料とし、実施例 2 と同様に第 2 の方法によりグラファイト粉末を製造した。 B_4C の添加・混合は黒鉛化熱処理前に行った。原料のバルクメソフェーズの粉碎における粉碎機の回転数は 7500 rpm とし、粉碎時間を変化させた。黒鉛化熱処理は 2500℃ で行った。

【0122】

得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の B 含有量、閉塞構造の間隙面密度、 d_{002} および比表面積を粉碎条件と一緒に表 2 に示す。また、実施例 3 と同様にして測定した、このグラファイト粉末の放電容量および充放電効率の測定結果も表 2 に一緒に示す。

【0123】

（比較例 2）

コールタールピッチより得られたバルクメソフェーズを原料とし、実施例 3 と同様に（即ち、1 重量%の B_4C を混合してから、2500℃ で黒鉛化熱処理して）、第 1 の方法によりグラファイト粉末を製造した。ただし、粉碎機の回転数を 4500 rpm に低下させ、粉碎時間を変更した。

【0124】

得られたグラファイト粉末（5～63 μm に篩い分け）の B 含有量、閉塞構造の間隙面密度、 d_{002} および比表面積を粉碎条件と一緒に表 2 に示す。また、実施例 3 と同様にして測定した、このグラファイト粉末の放電容量および充放電効率の測定結果も表 2 に一緒に示す。

【0125】

【表2】

実施例No.	方法	粉碎機 回転数 (rpm)	粉碎 時間 (分)	間隙面 密度/ (μm)	d 002 (\AA)	B量 (wt%)	比 表面積 (m^2/g)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)
実施例 3	1	7500	5	103	3.357	0.76	0.56	343	96
			15	104	3.356	0.73	0.61	342	96
			30	105	3.356	0.84	0.99	343	91
			45	104	3.356	0.81	1.51	341	85
			60	106	3.356	0.72	2.99	342	81
実施例 4	2	7500	5	771	3.356	0.74	0.57	356	96
			30	769	3.357	0.75	1	357	90
比較例 2	1	4500	5	81	3.358	0.74	0.56	317	94
			45	79	3.357	0.76	0.99	315	89
			100	80	3.357	0.72	3	316	82

いずれも、結晶子径は 232~264 \AA の範囲内、
平均粒径は 15 μm 前後。

【0126】

表2からわかるように、粉碎時間が長くなるほど、得られたグラファイト粉末の比表面積が大きくなったが、比表面積は間隙面密度には実質的に影響せず、従って放電容量にも影響しなかった。表1と同様に、間隙面の密度が 100 個/ μm 以上になると、340 mAh/g を超える高い放電容量が得られた。特に、第2の方法により得られた間隙面密度の高いグラファイト粉末は、放電容量が 355 mAh/g を超え、著しく高くなった。

【0127】

一方、比表面積は充放電効率に影響を及ぼし、比表面積が 1.0 m^2/g より大きくなると、充放電効率が低下したのに対し、比表面積が 1.0 m^2/g 以下であると 90% 以上の高い充放電効率が得られた。

【0128】

また、実施例3と実施例4との比較から、第2の方法に従って黒鉛化熱処理後に酸化熱処理と不活性ガス中での熱処理を行って閉塞構造を低ピッチ化しても、比表面積は実質的に変化しなかったこともわかる。

【0129】

比較例2のように、粉砕機の回転数が低いと（即ち、高速粉砕ではないと）、粉砕時間を延長しても、得られたグラファイト粉末の間隙面密度は80個/ μm 前後のままであり、Bを含有させたにもかかわらず、放電容量は310 mAh/g 台と低いままであった。

【0130】

（実施例5）

本実施例は本発明にかかる閉塞構造を持つグラファイト粉末を第1の方法により製造する例を示す。

【0131】

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチをアルゴン雰囲気下、1000℃で炭素化した後、得られた炭素材を、粉末の約90体積%が粒径1～80 μm の範囲内となるように粉砕した。粉砕は、最初にハンマーミル、次にディスククラッシャーを用いて行った。ハンマーミルは実施例1で使用したものと同一であり、回転数は6000～8000 rpmの範囲内であった。ディスククラッシャーは50～200 rpm の範囲内で使用した。粉砕時間は、それぞれ5分間とした。

【0132】

ハンマーミルとディスククラッシャーとで粉砕した炭素材を、その後実施例1と同様に1重量%の B_4C を混合し、混合物を2500℃で熱処理して黒鉛化することによりグラファイト粉末を得た。

【0133】

得られたグラファイト粉末のB含有量、閉塞構造の間隙面密度、比表面積、結晶子径、平均粒径、放電容量および充放電効率の測定結果を粉砕機の回転数と共に表3にまとめて示す。

【0134】

（実施例6）

本実施例は本発明にかかる閉塞構造を持つグラファイト粉末を第2の方法により製造する例を示す。

【0135】

コールタールピッチから得られたバルクメソフェーズピッチをアルゴン雰囲気下、1000℃で炭素化した後、得られた炭素材を、粉末の約90体積%が粒径1～80 μmの範囲内となるように粉碎した。粉碎はディスククラッシャーのみを用いて行い、50～200 rpm の範囲内の回転数で使用した。

【0136】

ディスククラッシャーで粉碎した炭素材を、その後実施例2と同様に、1重量%の B_4C を混合し、2500℃で黒鉛化熱処理した後、酸化熱処理およびアルゴン雰囲気中での熱処理を受けさせた。

【0137】

得られたグラファイト粉末のB含有量、閉塞構造の間隙面密度、比表面積、結晶子径、平均粒径、放電容量および充放電効率の試験結果を粉碎機の回転数と共に表3にまとめて示す。

【0138】

【表3】

	方法	回転数(rpm)		間隙面 密度/ μm	B量 (wt%)	比 表面積 (m ² /g)	結晶 子径 (Å)	平均 粒径 (μm)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)
		ハンマー	ディスク							
実施 例 5	1	6000	50	106	0.78	0.98	1947	22.5	348	93
		6000	200	107	0.74	0.92	204	21.9	340	94
		6000	150	104	0.76	0.89	1238	21.8	344	92
		6700	150	9.4	0.75	0.93	1147	20.9	358	91
		7400	150	1298	0.72	0.91	987	22.1	359	92
		8000	150	1475	0.81	0.94	1189	19.4	361	94
実施 例 6	2	—	50	765	0.82	0.88	1768	19.7	349	93
		—	150	943	0.79	0.91	1224	18.7	344	91
		—	200	1199	0.74	0.97	239	21.2	341	93

粉碎時間は各5分間；d002 はいずれも 3.3560 ～3.3600Åの範囲内であった。

【0139】

第1の方法において、粉碎をハンマーミルとディスククラッシャーの両方を用いて行うことで、黒鉛化後に閉塞構造の間隙面の密度が100 個/ μm 以上と高く、結晶子径が 100~2000Å の範囲内のグラファイト粉末が得られた。主にハンマーミルの回転数で間隙面密度が、ディスククラッシャーの回転数で結晶子径を制御することができることがわかる。ハンマーミルの回転数を上げると、第1の方法でも、間隙面密度が上限の1500個/ μm に近い高さに達するグラファイト粉末が得られた。

【0140】

第2の方法では、ディスククラッシャーを用いて50~200 rpm で粉碎するだけでも、閉塞構造の間隙面密度が非常に大きく、実施例2および実施例4に近い優れた放電特性を示すグラファイト粉末を得ることができた。

【0141】

(実施例7)

実施例1と同様にして、第1の方法によりグラファイト粉末を製造した。原料粉碎時の粉碎機の回転数を7500 rpm (粉碎時間は5分) とし、黒鉛化熱処理前に炭素材に1重量%の B_4C を混合し、熱処理温度を変化させて黒鉛化熱処理を行った(熱処理時間は30分)。得られたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を放電容量および充放電効率と一緒に表4に示す。

【0142】

(実施例8)

実施例2と同様にして、第2の方法によりグラファイト粉末を製造した。原料粉碎時の粉碎機の回転数を4500 rpm (粉碎時間は5分) とし、黒鉛化熱処理前に炭素材に1重量%の B_4C を混合し、熱処理温度を変化させて黒鉛化熱処理を行った(熱処理時間は30分)。黒鉛化熱処理で得られたグラファイト粉末に、酸素雰囲気中で650℃×2時間の酸化熱処理を施した後、さらにアルゴン雰囲気中1000℃×5時間の熱処理を行った。得られたグラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を放電容量および充放電効率と一緒に表4に示す。

【0143】

【表4】

	方法	粉碎機 回転数 (rpm)	黒鉛化 温度 (℃)	間隙面 密度/ μm	B量 (wt%)	比 表面積 (m^2/g)	d 002 (\AA)	平均 粒径 μm	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)
実施 例 7	1	7500	1450	103	0.92	0.61	3.3693	22.6	291	93
		7500	1500	103	0.91	0.62	3.3648	21.8	326	94
		7500	2000	104	0.89	0.59	3.3601	21.9	334	92
		7500	2500	103	0.77	0.64	3.3591	20.8	342	91
		7500	2900	102	0.61	0.66	3.3568	22	347	92
		7500	3000	104	0.53	0.62	3.3557	19.5	353	94
実施 例 8	2	4500	1450	500	0.94	0.76	3.3694	19.6	297	93
		4500	1500	499	0.92	0.77	3.3647	18.9	330	91
		4500	2000	501	0.86	0.73	3.36	21.3	339	93
		4500	2500	499	0.74	0.75	3.359	20.4	350	94
		4500	2900	500	0.64	0.76	3.3567	22.3	357	95
		4500	3000	501	0.52	0.72	3.3556	21.3	362	94

粉碎時間は5分間；いずれも結晶子径は210～237 \AA 、平均粒径は約21～23 μm 。

【0144】

表4からわかるように、黒鉛化温度が高いほどd 002 が小さく、従って結晶性が向上した。この結晶性の向上に伴って、充放電効率には影響せずに放電容量が向上した。

【0145】

特に注目されるのは、ホウ素の添加により、1500℃という低い温度で黒鉛化熱処理を行っても、d 002 が3.3650 \AA 以下と結晶性が高く、そのため320 mAh/g 以上の高い放電容量を示すグラファイト粉末を得ることができることである。但し、熱処理温度が1500℃より低くなると、d 002 が3.3650 \AA より大きなグラファイト粉末しか得られず、放電容量も低くなった。

【0146】

これに対し、ホウ素無添加では、比較例1（表1）に示すように、黒鉛化熱処理温度を2800℃以上にしないと、d 002 が3.3650 \AA 以下で、320 mAh/g 以上の高

い放電容量を示すグラファイト粉末を得ることができない。従って、ホウ素の添加により、黒鉛化熱処理温度を1000℃以上も低くすることが可能となり、グラファイト粉末の製造コストの大幅な低下を図ることができる。

【0147】

(実施例9)

実施例1と同様にして、第1の方法によりグラファイト粉末を製造した。原料粉砕時の粉砕機の回転数を7500 rpm（粉砕時間は5分）とし、黒鉛化熱処理前に炭素材に1重量%の B_4C を混合し、2500℃で黒鉛化熱処理を行った。

【0148】

得られたグラファイト粉末を篩いにより分級して、平均粒径の異なる各種の粉末に分けた。各グラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を、放電容量および充放電効率と一緒に表5に示す。

また、各グラファイト粉末の嵩密度と極板品質安定性を次のようにして調査した。それらの結果も表5と一緒に示す。

【0149】

嵩密度

粉末の嵩密度をは粉末の充填性の指標であり、電極単位体積当たりのエネルギー密度を左右する。そこで、粉末の嵩密度をJIS Z2500に規定されたタップ密度測定法に準じて測定した。タップ回数は10回とした。嵩密度が1.17g/cc以上であれば粉末の充填性が良好（○）、1.17g/cc以上未満の場合は充填性が不良（×）と評価した。

【0150】

極板品質安定性

既述のように、極板上に大径粒子が存在すると、薄板のセパレータを貫通し短絡を生ずる可能性がある。そこで、レーザー回折式粒度分布計の測定値において200 μmを超える粒子の割合が0.5体積%以上であるグラファイト粉末を極板品質安定性が不良（×）と評価し、そうでないものを良好（○）と評価した。このような大径粒子は長径と短径の長さが大きく異なる不定形粒子であることが多く、短径が篩の網目より小さいと篩い分け作業では除去が困難である。

【0151】

(実施例10)

実施例2と全く同様にして、第2の方法によりグラファイト粉末を製造した。得られたグラファイト粉末を篩いにより分級して、平均粒径の異なる各種の粉末に分けた。各グラファイト粉末の閉塞構造の間隙面密度および各種特性値を、放電容量および充放電効率ならびに嵩密度および極板品質安定性と一緒に、表5に示す。

【0152】

【表5】

	方法	粉碎機 回転数 (rpm)	間隙面 密度/ μm	B量 (wt%)	比 表面積 (m^2/g)	平均 粒径 (μm)	放電容量 (mAh/g)	充放電 効率 (%)	嵩 密度	極板 品質 安定性
実施 例 9	1	7500	103	0.72	1.68	4.3	343	90	×	○
		7500	103	0.73	0.68	5.4	342	91	○	○
		7500	104	0.74	0.54	32.1	341	95	○	○
		7500	103	0.71	0.53	37.9	342	96	○	×
実施 例 10	2	7500	769	0.71	1.65	4.4	353	90	×	○
		7500	770	0.73	0.77	20.3	358	96	○	○
		7500	773	0.71	0.64	34.8	354	95	○	○
		7500	769	0.77	0.63	38.9	352	95	○	×

粉碎時間は5分間；いずれも、結晶子径は245~277 Åの範囲内、
d002は3.356~3.600 Åの範囲内。

【0153】

グラファイト粉末の平均粒径が小さくなり、特に5 μm 未満と微粒子になると、電極の充放電効率が低下し、また嵩密度が低くなった。一方、グラファイト粉末の平均粒径が35 μm より大きくなると、極板品質の安定性が低下した。

【0154】

(実施例11)

本実施例は、上記の実施例1~10および比較例1~2で得られたグラファイト粉末を用いた、図12に示す構造を持つ円筒型のリチウムイオン二次電池の作製を例示する。

【0155】

負極1は、グラファイト粉末90重量部と結着材のポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合した負極材料から作製した。この負極材料をN-メチルピロリドンに分散させることにより調製したペースト状のスラリーを、負極集電体9となる厚さ $10\mu\text{m}$ の帯状の銅箔の両面に塗布し、乾燥させた後、圧縮成型して帯状負極1を作製した。

【0156】

正極2は、炭酸リチウム0.5モルと炭酸コバルト1モルとの混合物を空气中、 900°C で5時間焼成することにより得た LiCoO_2 から作製した。得られた LiCoO_2 は、X線回折測定の結果、JCPDS ファイルに登録された LiCoO_2 のピークと良く一致していた。この LiCoO_2 を粉砕および分級して、50%累積粒径が $15\mu\text{m}$ の LiCoO_2 粉末とし、この LiCoO_2 粉末95重量部と炭酸リチウム粉末5重量部を混合した混合粉末を91重量部、導電材のグラファイト6重量部、結着材のPVDF3重量部を混合して正極材料を調製した。この正極材料をN-メチルピロリドンに分散させたペースト状スラリーを、正極集電体10となる厚さ $20\mu\text{m}$ の帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、圧縮成形して帯状正極2を作製した。

【0157】

次いで、図12に示すように、帯状負極1、帯状正極2および厚さ $25\mu\text{m}$ の微多孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、帯状負極1、セパレータ3、帯状正極2、セパレータ3の順に積層してから多数回巻回して、外径18mmの渦巻型電極体を作製した。この渦巻型電極体を、ニッケルめっきを施した鉄製電池缶5に収納した。渦巻型電極体の上下には絶縁板4を配設し、アルミニウム製正極リード12を正極集電体10から導出して電池蓋7に、ニッケル製負極リード11を負極集電体9から導出して電池缶5に溶接した。

【0158】

この渦巻式電極体が収納された電池缶5の中に、電解質として、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートの容量比1:1の混合溶媒に LiPF_6 を溶解させた1M濃度の溶液を注入した。次いで、電池缶5に、電流遮断機構を有する安全弁装置8ならびに電池蓋7を、表面にアスファルトを塗布した絶縁封口ガスケット

ト 6 を介して、かしめにより装着することにより、直径 18 mm、高さ 65 mm の円筒型の非水電解液二次電池を作製した。

【0159】

各グラファイト粉末について、上記のようにして電池を 50 個試作し、これらの電池の性能を次のようにして評価した。結果を、負極に用いたグラファイト粉末の負極性能（負極の放電容量と充放電効率）と一緒に表 6 に示す。

【0160】

電池の評価方法

- 1) 充電条件：最大充電電圧 4.2 V、電流量 1 A で 2.5 時間充電を行った。
- 2) 放電条件：700 mA の定電流で電池電圧が 2.75 V まで放電した。

【0161】

3) 電池容量：700 mA の定電流で電池電圧が 2.75 V に達するまでの放電時間を測定することにより放電容量を求めた。例えば、この時間が 2.2 時間である場合には、 $700 \text{ mA} \times 2.2 \text{ h} = 1540 \text{ mAh}$ が放電容量となる。上記条件で充放電を繰り返し、初期の 2～5 サイクルで得られた最大の放電容量を電池容量とした。本実施例では 50 個の電池の平均値を記す。

【0162】

【表6】

実施例No.	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	電池 容量 (mAh)	実施例No.	放電容量 (mAh/g)	効率 (%)	電池 容量 (mAh)
実施例 1	341	92	1584	実施例 7	334	92	1568
	342	93	1594		342	91	1579
	344	93	1599		347	92	1598
	328	94	1569		353	94	1628
	340	92	1582	実施例 8	297	93	1488
実施例 2	357	92	1622		330	91	1551
実施例 3	343	96	1620		339	93	1587
	342	96	1617		350	94	1621
	343	91	1581		357	95	1645
	341	85	1530		362	94	1649
	342	81	1501	実施例 9	343	90	1573
実施例 4	356	96	1650		342	91	1579
	357	90	1606		341	95	1607
実施例 5	348	93	1608		342	96	1617
	340	94	1597	実施例10	353	90	1597
	344	92	1591		358	96	1655
	358	91	1616		354	95	1638
	359	92	1626		352	95	1633
	361	94	1647	比較例 1	305	94	1515
実施例 6	349	93	1611		321	93	1545
	344	91	1583		325	93	1554
	341	93	1592	比較例 2	317	94	1542
実施例 7	291	93	1474		315	89	1512
	326	94	1564		316	82	1438

【0163】

表6から、本発明に係る負極材料を用いると、容量と効率がいずれも良好なりチウムイオン二次電池を作製できることがわかる。

【0164】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明により、必ずしも特殊な高価な樹脂を用いずとも、通常の炭素質原料から、Liイオン侵入サイトの間隙面の密度が高いループ状閉塞構造を持つグラファイト粉末を製造することができる。さらに、黒鉛化熱処理前にホウ素を添加することにより、ホウ素の触媒作用で低い熱処理温度でも黒鉛

化が進むため、 d_{002} が 3.3650 \AA 以下という、理想値の 3.354 \AA に到達ないし近づいた、結晶性の高いグラファイト粉末を、低コストで製造することが可能となる。

【0165】

本発明に係るループ状閉塞構造の間隙面密度が高く、かつ結晶性の高いグラファイト粉末をリチウムイオン二次電池の負極材料とすることで、場合によっては 350 mAh/g を超える高い放電容量が得られる。このグラファイト粉末を用いた電池は、高容量のリチウムイオン二次電池となる。従って、本発明は、リチウムイオン二次電池の低コスト化高性能化の両面に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

図1(a) はグラファイト材における d_{002} と放電容量の関係の1例を示し、図1(b) はグラファイト材における黒鉛化温度と d_{002} との関係の1例を示す。

【図2】

コンピュータシミュレーションによる乱れた炭素ネットワークの一例を示し、矢印は4配位炭素を示す。

【図3】

理論計算によるグラファイトとダイヤモンドの絶対温度0度における圧力と自由エネルギーの関係を示す。

【図4】

グラファイト系炭素材料における d_{002} と構造エネルギーの関係を示す模式図である。

【図5】

分子軌道法によって得られた置換ホウ素の炭素ネットワーク中での安定構造を表す図である。

【図6】

ホウ素添加材と無添加材の黒鉛化温度と d_{002} との関係を示す図である。

【図7】

第1の方法で得られるグラファイト粉末のループ状閉塞構造を示す高分解能電

子顕微鏡写真の典型例であり、矢印は間隙面を示す。

【図 8】

コンピュータシミュレーションによるグラファイトの炭素ネットワーク層末端のループ状閉塞構造の生成結果を示す模式であり、図 8 (a) はループ状閉塞構造の間隙面を示す、図 8 (b) は欠陥がない場合のループ状閉塞構造の斜視図、図 8 (c) はループ状閉塞構造の端面図である。

【図 9】

グラファイトのループ状閉塞構造が最大の間隙面密度をもった場合の表面構造の模式図である。

【図 10】

黒鉛化熱処理後に酸化熱処理した、表面開放構造を持つグラファイト粉末の表面付近の断面の高分解能電子顕微鏡写真の典型例である。

【図 11】

本発明に係るグラファイト粉末の表面に現れる c 面層（炭素ネットワーク層）末端の積層ループ状閉塞構造を示す説明図である。

【図 12】

実施例で作製したリチウムイオン二次電池の断面図である。

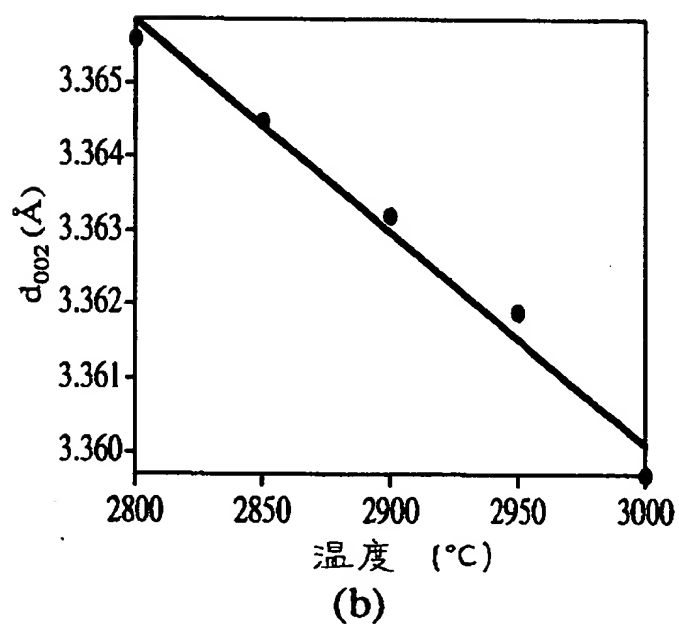
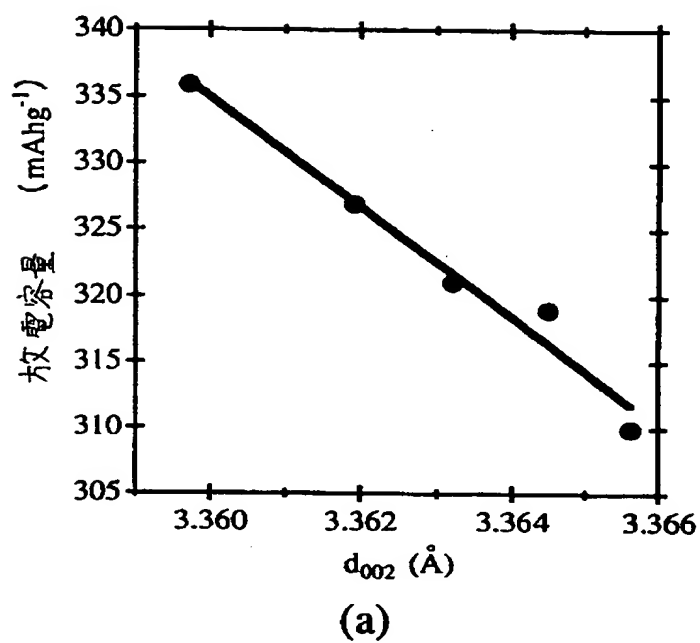
【符号の説明】

1：帯状負極、2：帯状正極、3：セパレータ、4：絶縁板、5：電池缶、7：電池蓋、8：安全弁装置、9：負極集電体、10：正極集電体、11：負極リード、12：正極リード

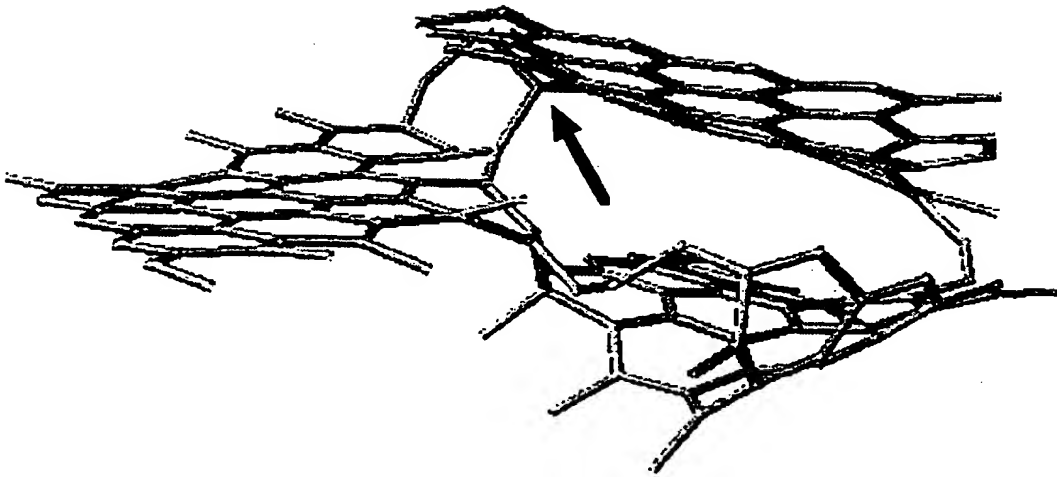
【書類名】

図面

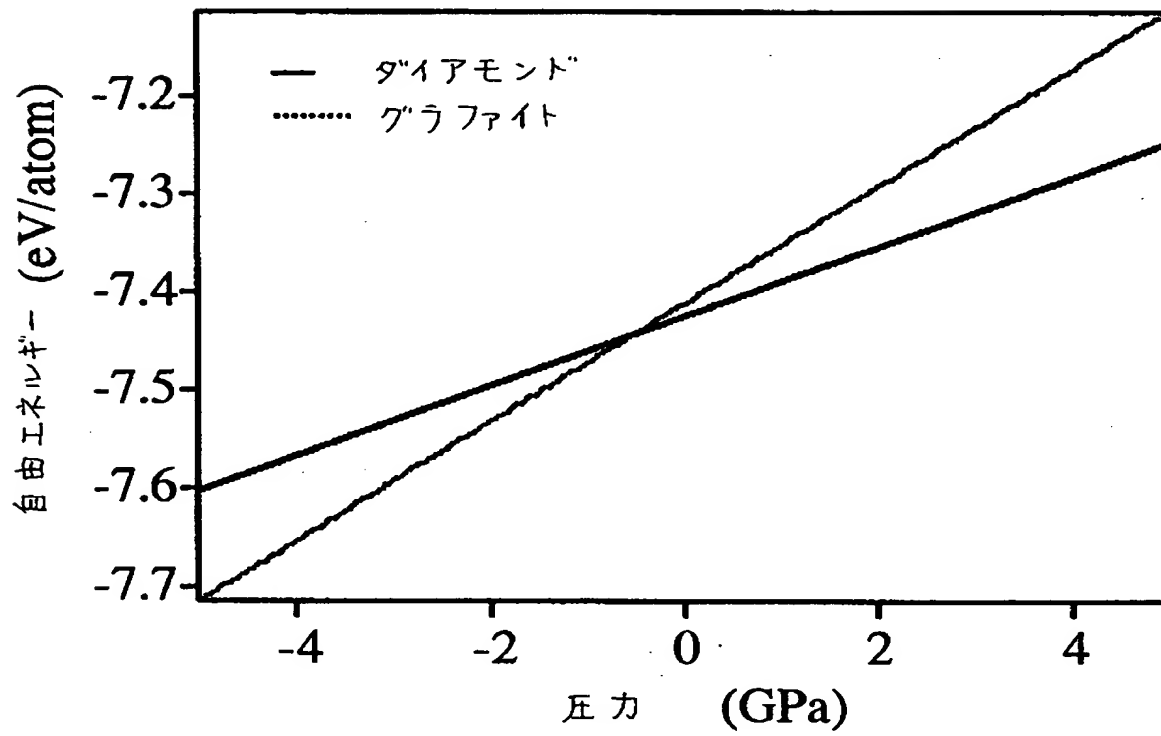
【図 1】



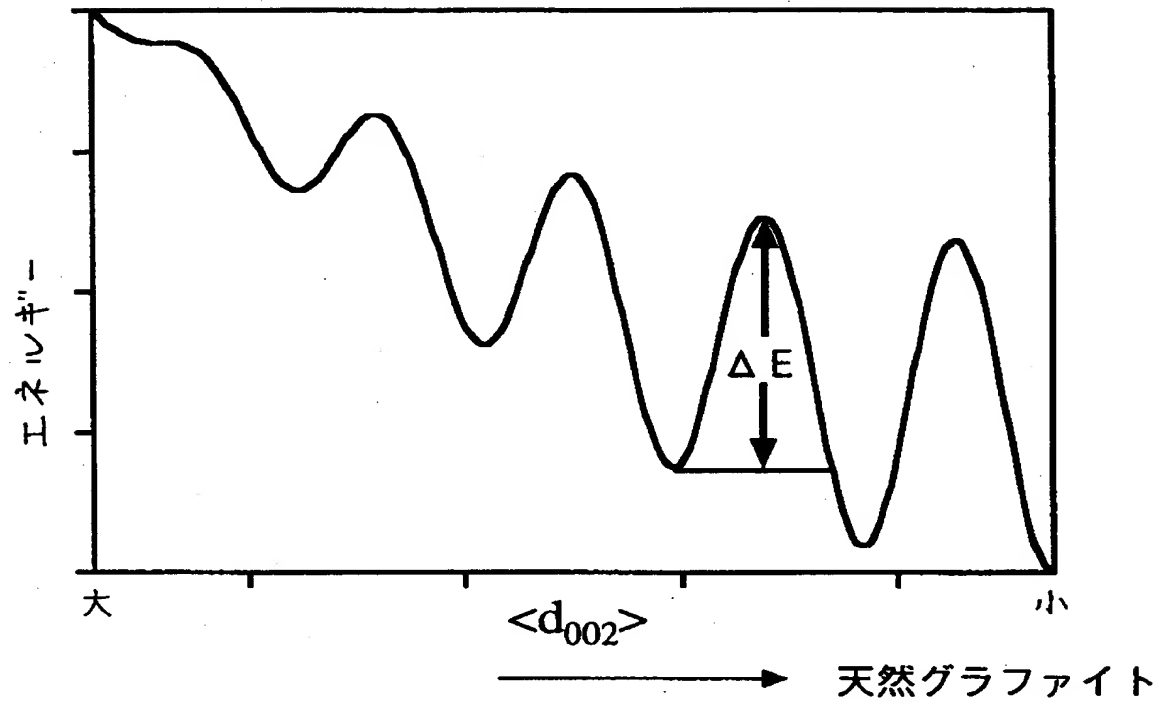
【図2】



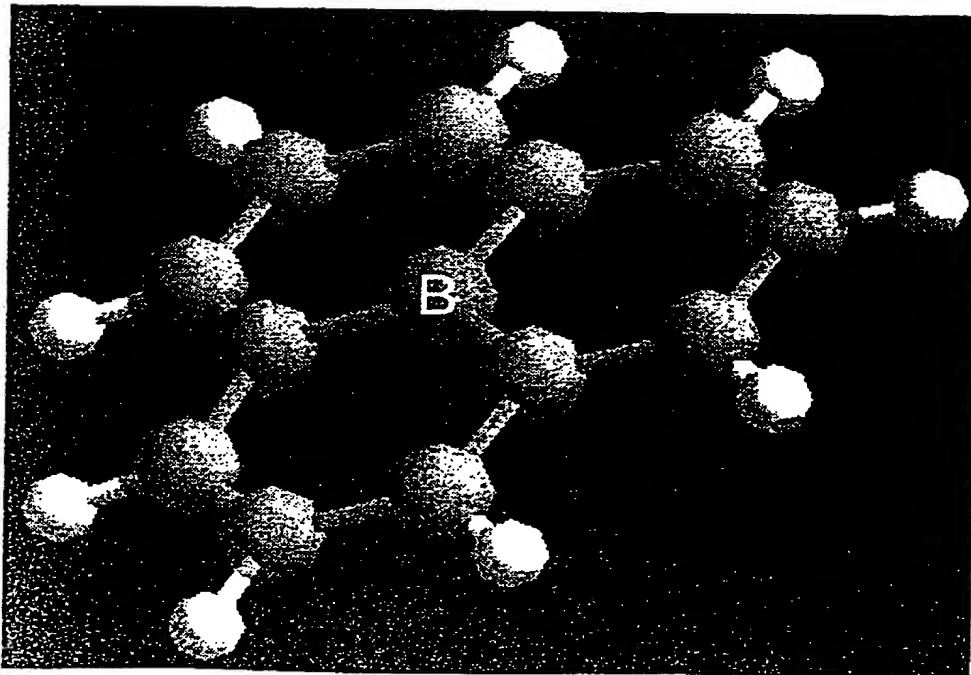
【図3】



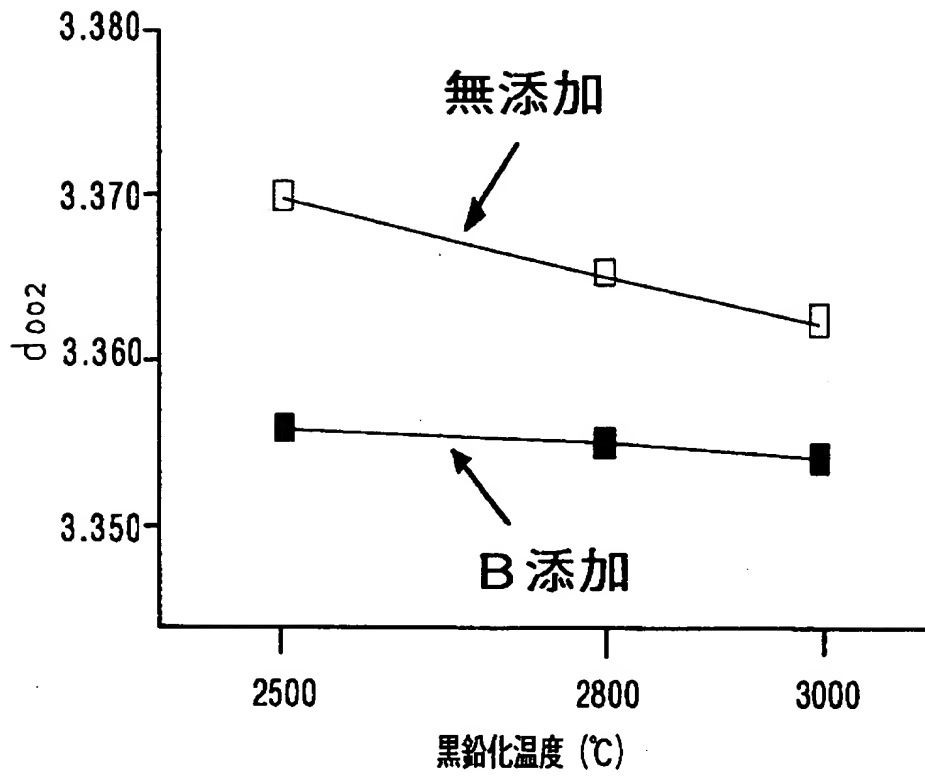
【図4】



【図5】



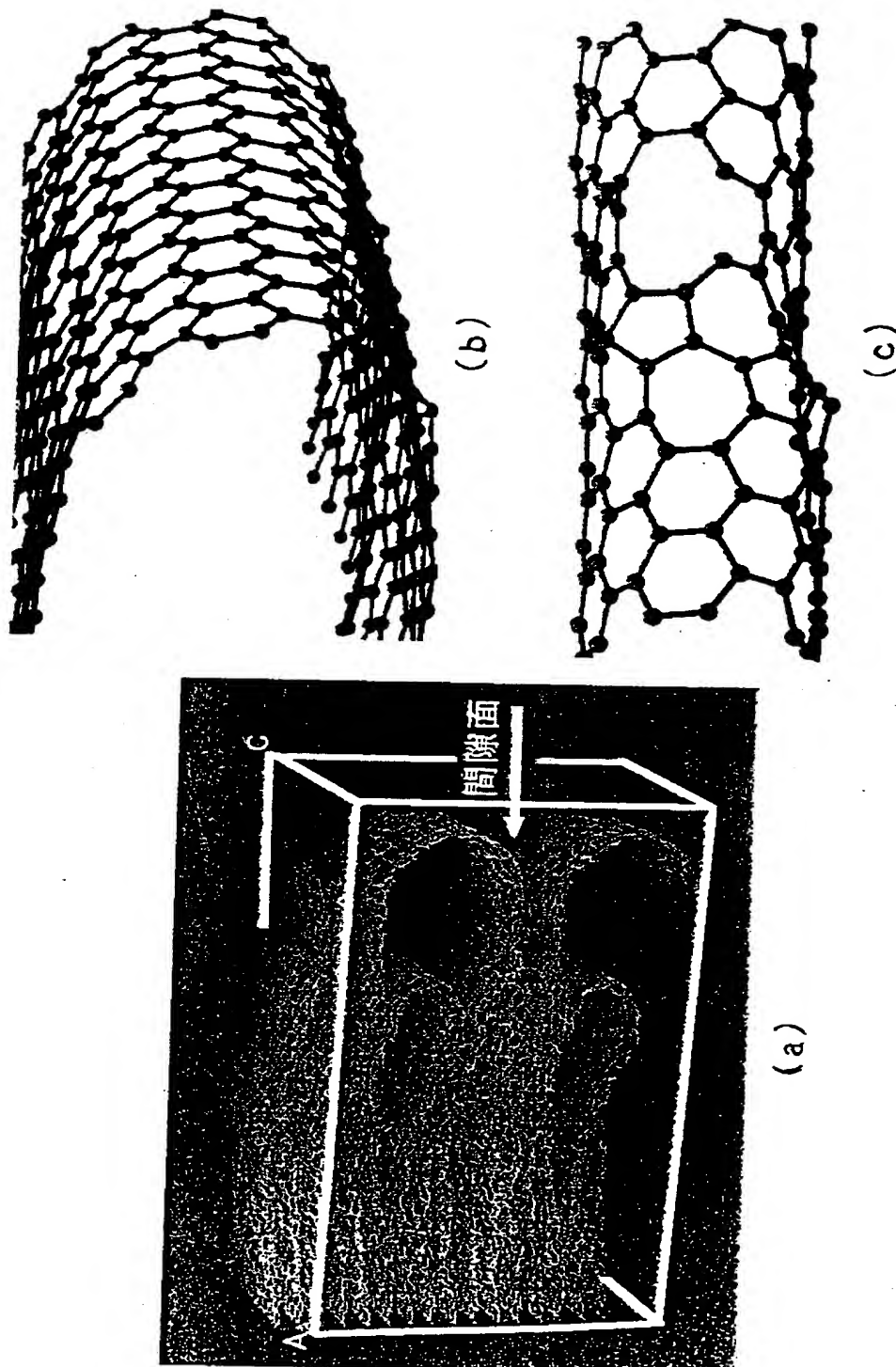
【図 6】



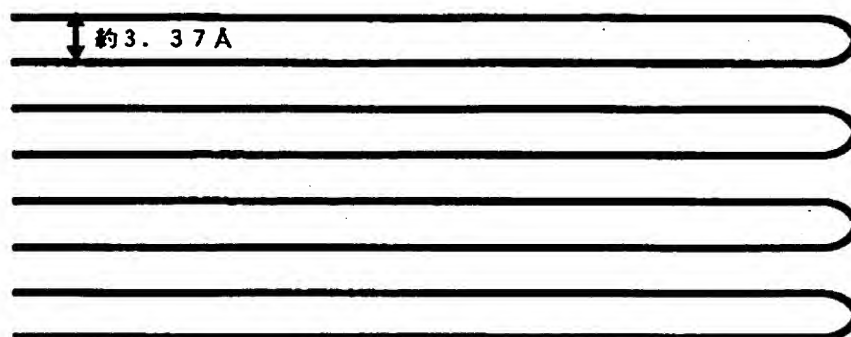
【図7】



【図 8】



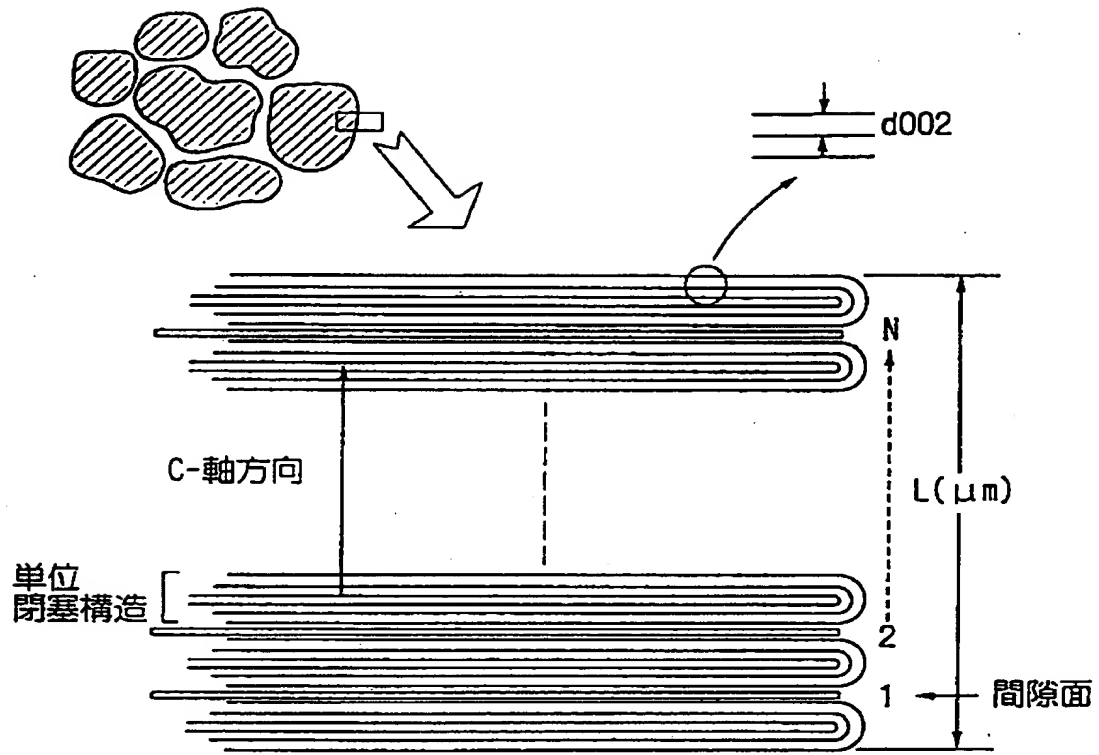
【図9】



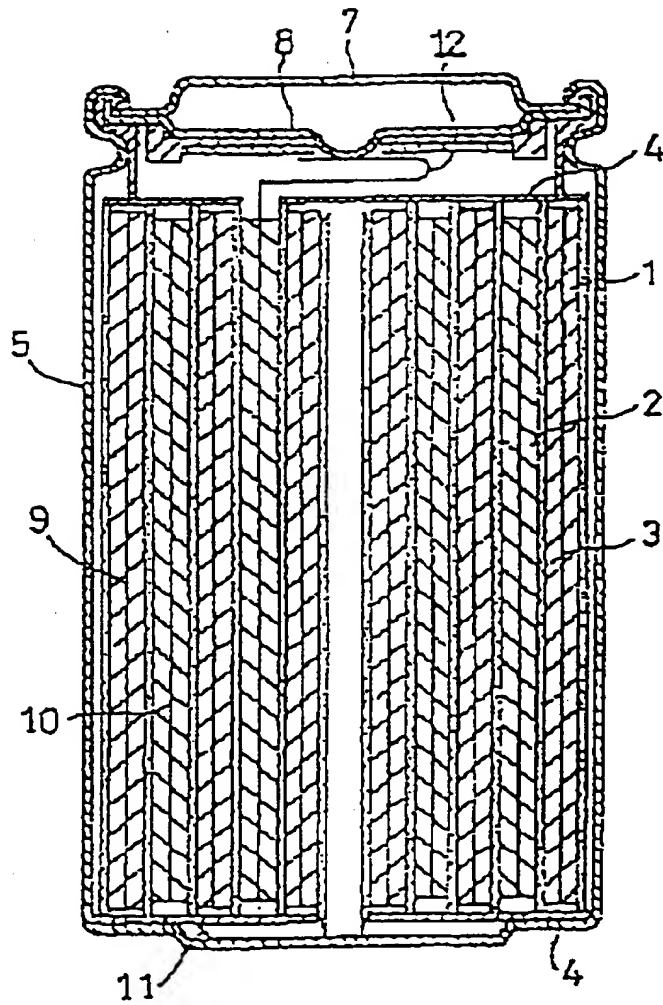
【図10】



【図 11】



【図 12】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 320 mAh/g 以上の高い放電容量を与えるリチウムイオン二次電池の負極材料に適したグラファイト粉末を低コストで製造する。

【解決手段】 ホウ素を0.01～5.0 重量%含有し、粉末表面でグラファイトC面層の端部がループ状に閉じた閉塞構造を持ち、グラファイトc軸方向における該閉塞構造間の間隙面密度が 100個/ μ m以上、1500個/ μ m以下であり、好ましくはd 002 が3.3650Å以下のグラファイト粉末を、(1) 炭化前か後に高速粉碎処理された炭素材を1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化するか、または(2) 炭化前か後に粉碎された炭素材を1500℃以上の温度で熱処理して黒鉛化した後、さらに酸化熱処理と不活性ガス中での熱反り以上の温度で熱処理する、ことにより製造する。

【選択図】 図 1 1

【書類名】 職権訂正データ
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002118
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000002185
【住所又は居所】 東京都品川区北品川6丁目7番35号
【氏名又は名称】 ソニー株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】 100081352
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町4丁目4番2号 東山ビル
広瀬内外特許事務所
【氏名又は名称】 広瀬 章一

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

氏 名 住友金属工業株式会社

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002185]

1. 変更年月日 1990年 8月30日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都品川区北品川6丁目7番35号

氏 名 ソニー株式会社